

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

ПЯТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
ТОМ I**

Москва
30 октября - 1 ноября 2019 г

УДК 661.12

ББК 24.95

Н 85

**Н85 ПЯТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 30 ОКТЯБРЯ - 1 НОЯБРЯ 2019 г / Сборник материалов. ТОМ I - М: ООО «Буки Веди», 2019 г, 809 с.
ISBN 978-5-6043996-1-3**

Мероприятие проводится при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 19-08-20132

ISBN 978-5-6043996-1-3



© Коллектив авторов

ОРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

Совет молодых ученых Российской академии наук

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

СООРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

Российская академия наук

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

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

ФОРУМ ОРГАНИЗОВАН ПРИ ПОДДЕРЖКЕ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

Федеральное агентство по делам Содружества Независимых Государств, соотечественников, проживающих за рубежом, и по международному гуманитарному сотрудничеству

МЕДИАПАРТНЕРЫ

Научно-технический журнал «Аналитика»

Журнал «Менеджмент качества в медицине»

ПОПЕЧИТЕЛЬСКИЙ СОВЕТ

Академик РАН Егоров Михаил Петрович

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

Митрофанова Элеонора Валентиновна

Руководитель Федерального агентства по делам Содружества Независимых Государств, соотечественников, проживающих за рубежом, и по международному гуманитарному сотрудничеству (Россотрудничество)

Академик РАН Панченко Владислав Яковлевич

Председатель Совета Российского фонда фундаментальных исследований

Академик РАН Солнцев Константин Александрович

Научный руководитель Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Академик РАН Трубников Григорий Владимирович

Первый заместитель Министра науки и высшего образования Российской Федерации

Хлунов Александр Витальевич

Генеральный директор Российского научного фонда

Академик РАН Хохлов Алексей Ремович

Вице-президент РАН

Академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович

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

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

академик РАН Егоров Михаил Петрович
академик РАН Солнцев Константин Александрович
академик РАН Хохлов Алексей Ремович
академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович

Члены программного комитета:

академик РАН Абакумов Глеб Арсентьевич
академик РАН Алфимов Михаил Владимирович
академик РАН Берлин Александр Александрович
академик РАН Иевлев Валентин Михайлович
академик РАН Музафаров Азиз Мансурович
академик РАН Синяшин Олег Герольдович
академик РАН Чурбанов Михаил Федорович
академик РАН Шевченко Владимир Ярославович
член-корреспондент РАН Алымов Михаил Иванович
член-корреспондент РАН Бачурин Сергей Олегович
член-корреспондент РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич
член-корреспондент РАН Громов Сергей Пантелеймонович
член-корреспондент РАН Джемилев Усеин Меметович
член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович
член-корреспондент РАН Колмаков Алексей Георгиевич
член-корреспондент РАН Комлев Владимир Сергеевич
член-корреспондент РАН Панарин Евгений Федорович
член-корреспондент РАН Пономаренко Сергей Анатольевич
член-корреспондент РАН Озерин Александр Никифорович
член-корреспондент РАН Федюшкин Игорь Леонидович
член-корреспондент РАН Юртов Евгений Васильевич
д.х.н. Буланов Андрей Дмитриевич
д.х.н. Карасик Андрей Анатольевич
д.х.н. Киселев Михаил Григорьевич
д.х.н. Курочкин Илья Николаевич
д.ф.-м.н. Люлин Сергей Владимирович
д.х.н. Максимов Антон Львович
д.х.н. Сафиуллин Рустам Лутфуллович
д.х.н. Щербина Анна Анатольевна

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели:

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

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

Кирсанкин А.А. – к.ф.-м.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

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

Заместитель председателя:

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

Ученый секретарь:

Царева А.М. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Члены организационного комитета:

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

Бойцова О.В. – к.х.н., МГУ им. М.В. Ломоносова

Вомпе Т.А. – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Зиновеев Д.В. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Каплан М.А. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Конушкин С.В. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Куликов Д.А. – к.м.н., ГБУЗ МО МОНИКИ им. М. Ф. Владимирского

Кульбакин И.В. – к.х.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

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

Насакина Е.О. – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

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

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

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

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

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

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

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

Яременко И.А. – к.х.н., Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

СЕКЦИЯ «НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ»	29
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МУНТ-ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА	
Аборкин А.В., Кононов Д.М., Елкин А.И., Бокарёв Д.В.	30
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO -АРАБИНОГАЛАКТАН	
Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.	32
СОЗДАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕДИ С ПЕРСПЕКТИВНОЙ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ	
Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.	37
АНАЛИЗ СОПРОТИВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ С МАЛОЙ МАГНИТНОЙ ПРИМЕСЬЮ НА ОСНОВЕ LAV ₆ И LUB ₁₂	
Анисимов М.А., Азаревич А.Н., Хорошилов А.Л., Богач А.В., Самарин Н.А., Воронов В.В., Левченко А.В., Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю.	41
ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ SM _x LA _{1-x} B ₆	
Анисимов М.А., Gabáni S., Pristáš G., Левченко А.В., Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю., Flachbart K.	42
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ В ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ХИТОЗАНОМ	
Панфёрова Н.В., Антропова И.Г., Безродных Е.А.	44
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗРЯДА, ИНИЦИИРУЕМОГО ИЗЛУЧЕНИЕМ СВЕРХМОЩНОГО ГИРОТРОНА	
Ахмадуллина Н.С., Скворцова Н.Н., Степахин В.Д., Кончечков Е.М., Летунов А.А., Каргин Ю.Ф., Коновалов А.А., Шишилов О.Н.	47
СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ALON, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В., Ягодин В.В. ² , Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Шульгин Б.В. ...	50
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ ХАЛЬКОГЕНИДА ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА: CR ₂ GE ₂ TE ₆	
Баранова М.С., Гвдовский Д.Ч, Стемицкий В.Р.	53
ГРАФЕНОВЫЕ ЧЕРНИЛА ПРОИЗВОДСТВА ООО «ГРАФЕНОКС»: СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ	
Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Шульга Н.Ю., Прохорова А.Е., Шульга Ю.М.	57
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА СТЕПЕНЬ АГРЕГАЦИИ	
Болатова Ж., Годымчук А.Ю.,	64
МЕТАЛЛОСТАНАСФЕРЕНЬ: СТАБИЛЬНОСТЬ, ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА	
Борщ Н.А., Дубровский О.И.	68

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФРАКТАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПЛЕНOK

Бухаров Д.Н., Кучерик А.О., Аракелян С.М.....	73
ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИК- ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe-Co	
Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Бондаренко Г.Н., Жилыева Н.А., Карпачева Г.П. ²	78
СВС ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ TI-AL-N-C	
Минеханова А.Ф, Титова Ю.В.	81
СТРУКТУРА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ В СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ.....	86
Нечаев В.Н., Висковатых А.В.....	86
О СПЕКТРЕ КОЛЕБАНИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В НАНОКОМПОЗИТЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ДИЭЛЕКТРИК	
Нечаев В.Н., Висковатых А.В.	91
ТЕПЛОПРОЧНЫЙ И ИЗНОСОСТОЙКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ	
Владимирова Ю.О., Шалунов Е.П.	93
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ГРАФЕНОПОДОБНЫМИ ЧАСТИЦАМИ	
Волгин И.В., Назарычев В.М., Глова А.Д., Ларин С.В., Kenny J.M., Люлин С.В.	98
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ	
Гарипов Р.Р., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М., Шустов В. А.	99
СИНТЕЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ. СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
Гатина Э.Н., Масленникова Т.П., Уголков В.Л., Пивоварова Л.Н.....	104
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЯХ	
Гожикова И.О., Лермонтов С.А., Шестаков А.Ф.	109
ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ТИОЛАТНЫМИ КЛАСТЕРАМИ ЗОЛОТА В ПРИСУТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ	
Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф.	111
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА СМАЧИВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ	
Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.	112
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ВАНАДАТА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО САМАРИЕМ	
Гольева Е.В., Колесников И.Е.	114

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИУРЕТАНОВ

Горбунов Ф.К., Полубояров В.А., Бердникова Л.К..... 117

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ
ЖИДКОСТЯХ

Горбунова М.В., Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г..... 119

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ
ФОТОКОНВЕРСИОННЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ЗАКРЫТЫХ ГРУНТОВ

Гудков С.В., Бармина Е.В., Баймлер И.В., Раков И.И., Симакин А.В. 120

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КОМПОНЕНТОВ ПОКРЫТИЯ ИМПЛАНТА С СУБСТРАТОМ
МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Дашевский И.Н. 122

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА С ГРАДИЕНТНОЙ РАЗНОУРВНЕВОЙ ПОРИСТОСТЬЮ
МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВ Fe_2O_3 РАЗЛИЧНОЙ
ДИСПЕРСНОСТИ

Демиров А.П., Блинков И.В., Аникин В.Н., Юдин А.Г. 127

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ
СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ZnO

Досымбетова А.А., Годымчук А.Ю. 129

ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОН-ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ ОКСИДА ЦИНКА И ОКСИДА
ОЛОВА [6,6]-ФЕНИЛ-С61-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Дубинина Т.С..... 132

БАКТЕРИЦИДНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ
НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (I): ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Евдокимова О.Л., Белоусова М.Е., Евдокимова А.В., проф., Агафонов А.В. 135

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СТРУКТУР ИЗ
КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА

Панфилова Е.В., Езенкова Д.А. 136

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ПАЛЛАДИЯ В СРЕДЕ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЛАЗЕРНЫМ
ВПЛАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ В МЕЗОПОРИСТЫЙ ПОРОШОК Al_2O_3

Епифанов Е.О., Шубный А.Г., Минаев Н.В., А.О. Рыбалтовский, О.П. Паренаго..... 140

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ
 $NiO-SiO_2-Cr_2O_3-H_2O$ (NaOH/NAF)

Зайферт Р.В., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П. 142

ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК С УЧЕТОМ ФАКТОРА КОАГУЛЯЦИИ РАСТВОРА	
Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В.	144
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ Fe-Pt и Co-Pt	148
Иванова Н.В., Лобанов А.А., Ваничева А.А., Захаров Ю.А., Плотникова А.Е., Карвацкая В.И., Пугачёв В.М., Попова А.Н., Колмыков Р.П.....	148
ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ СОСТАВА NiCo ₂ O ₄ С ПОМОЩЬЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА И ПЛОТТЕРНОЙ ПЕЧАТИ	
Иванов А.В., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	152
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКСИДОВ ТИТАНА	
Квашничев А.Г., Елшина Л.А.	156
МОДИФИКАЦИЯ МАЛДИ-МИШЕНИ МЕТАЛЛ-АФФИННЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЯ В НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	
Колпакова Ю.Д., Кельцьева О.А.....	158
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ	
Кочуев Д.В., Черников А.С., Чкалов Р.В., Вознесенская А.А., Хорьков К.С., Прокошев В.Г. .	162
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТФОРМИНА НА ОСНОВЕ НОВЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ	
Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Солдатова Ю.В., Файнгольд И.И., Полетаева Д.А., Котельникова Р.А., Игнатъев В.М., Емельянова Н.С., Шилов Г.В.	164
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ	
Ложкомоев А.С., Первиков А.В., Бакина О.В., , Казанцев С.О.....	169
МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ	
Макулова В.С., Белова И.А., Гродский А.С., Григорьев Д.Ю.	173
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ПЛАЗМЫ	
Манжос Р.А., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г.....	175

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНООБЪЕКТОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ РАДИАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ, МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	
Маркидонов А.В., Лубяной Д.А.	179
НЕЛИНЕЙНАЯ ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЛИТОГРАФИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ	
Н.В.Минаев, М.А. Тархов N.V.Minaev, M.A. Tarkhov	186
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ ПЛЁНКИ ПОЛИСТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ КОНТАКТНОЙ ЛИНЗЫ ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ ВНУТРИГЛАЗНОГО ДАВЛЕНИЯ (ВГД)	
Мозер К.В.	187
АЛЮМОМАГНИЕВАЯ ШПИНЕЛЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ	
Мостовая К.С.	192
ВЛИЯНИЕ НА ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА ЕГО ДЕКОРИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ	
Нагорнов И.А., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	198
О ВЛИЯНИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТОНКОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ	
Нечаев В.Н, Шуба А.В.	199
МНОГОУРОВНЕВЫЙ МЕМРИСТИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА БАЗЕ НАНОГРАНУЛИРОВАННОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ	
К.Э. Никируй, А.В. Емельянов, И.А. Суражевский, В.В.Рыльков, А.В. Ситников, В.А. Демин.....	204
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРОВ НА БАЗЕ ZnO:Co	
Новодворский О.А, Паршина Л.С., Лотин А.А., Михалевский В.А, Храмова О.Д., Черобыло Е.А.	205
МЕМХАНИЗМЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО СИНТЕЗА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ФЛИСА И ОЦЕНКА ИХ ПРИМЕНИМОСТИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ БИОМЕДИЦИНЫ	
Омарова В., Савушкин А.И.	209
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО КОМПОЗИТА Al-BN-TiC НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА НИТРИДА БОРА МАРКИ СВС-А3	
Остроухов Д.В, Титова Ю.В	212
ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$	
Павленко А.В., Стрюков Д.В.	213
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ	
Панфёров В.Г., Панфёрова Н.А., Сафенкова И.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.	215

АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ АЛКАНОЛАМИ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНЕСЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ	
Папутина А.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М.	218
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК WO ₃ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	
Паршина Л.С., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Гусев Д.С., Черобыло Е.А., Михалевский В.А.	219
ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА	
Плющенко А.В., Митусова К.А., Боровикова Л.Н., Писарев О.А.	223
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА РАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ	
Положенцев О.Е., Матвеев Р.В., Брылева М.А.	226
ЗАВИСИМОСТЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО СОЕДИНЕНИЯ AL-VTC ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ	
Пулин А.Л., Князева М.К., Соловцова О.В., Школин А.В., Фомкин А.А.	231
ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ КЛЕТОЧНЫХ КЛАСТЕРОВ ИЗ КЛЕТОК МЛЕКОПИТАЮЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И ПРИРОДНЫМ МИНЕРАЛОМ ГАЛЛУАЗИТОМ	
Рожина Э.В., Данилушкина А.А., Баташева С.Н., Ишмухаметов И.Р., Фахруллин Р.Ф.	232
ОТКРЫТЫЕ ТРАЕКТОРИИ И ТРАНСПОРТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В LAV ₆	
Анисимов М.А., Богач А.В., Самарин Н.А., Воронов В.В., Левченко А.В., Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю.	235
РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ФОТОНОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ	
Скоркин В.М.	236
ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕМПЕРАТУРА В НАНО СИСТЕМАХ	
Соболев С.Л.	238
МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AlFeNiLa, ПОДВЕРГНУТЫХ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ	
Вирюс А.А., Каминская Т.П., Шипко М.Н., Бахтеева Н.Д., Коровушкин В.В., Савченко А.Г., Степович М.А., Савченко Е.С., Тодорова Е.В.	242
ПРИМЕНЕНИЕ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ НА РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ПОДЛОЖКАХ	
Сушков А.А., Павлов Д.А., Шенгуров В.Г., Денисов С.А., Чалков В.Ю., Байдусь Н.В., Рыков А.В., Крюков Р.Н.	243
АГРЕГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ZnO В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
Цзэлинь С., Годымчук А.Ю.	245

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ВАНАДИЯ (VO ₂) ДЛЯ ОПТОЭЛЕКТРОННОГО ПРИМЕНЕНИЯ	
Татаренко А.Ю., Иванов А.В., Макаревич О.Н., Бойцова О.В., Макаревич А. М.	249
БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА	
Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш.	251
МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА	
Таусарова Б.Р., Абдукаримова М.И.	254
КСЕРО-, КРИО- И АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ(IV)	
Теплоногова М.А., Котцов С.Ю., Шекунова Т.О.	257
МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ ПОЛИОЛЕФИНОВ	
Трофимчук Е.С., Грабовенко Ф.И., Москвина М.А., Иванова О.А., Никонорова Н.И., Хавпачев М.А., Волынский А.Л.	258
ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ	
Уварова И.А., Титова Ю.В.	263
НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И НАНОВОЛОКОН γ -Al ₂ O ₃ (NAFEN TM): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА, ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АППРЕТА	
Файнгольд Е.Е., Бравая Н. М., С.Л. Саратовских, А.Н. Панин, И.В. Жарков, О.Н. Бабкина, М.Л. Бубнова, С.Г. Васильев, В.И. Волков, М.В. Лобанов	265
ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Na _x CoO ₂	
Фатыхов Р.Р., Хантимеров С.М., Сулейманов Н.М., Шустов В.А.	266
НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ	
Фурлетов А.А., Зайцев В.Д., Апяри В.В., Гаршев А.В., Волков П.А., Дмитриенко С.Г.	268
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА	
Ханкишиева Р.Ф., Мамедов Ш.М., Ахундзаде Г.Н, Исмаилова П.И., Мамедов А.Х.	269
ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО AL _x GA _{1-x} N ОТ МАССОВОЙ ДОЛИ AL И ТОЛЩИНЫ	
Чернодубов Д.А., Инюшкин А.В., Майборода И.О.	272

АНАЛИЗ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР	
Шаповалова О.В.	273
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОУГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	
Шестаков А.Ф.	274
ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ КИЛОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В УПОРЯДОЧЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ	
Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л., Мельникова О.С., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.	276
САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ГАЗОВ	
Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., В.Ю. Яковлев, А.Л. Пулин.....	278
О ВЛИЯНИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТОНКОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ	
Нечаев В.Н, Шуба А.В.	281
МЕТОДИКА ОДНОСТАДИЙНОГО ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ С ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ИЗ ПТФЭ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА CO ₂	
Шубный А.Г., Епифанов Е.О., Минаев Н.В., Юсупов В.И., А.О. Рыбалтовский.....	286
СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ГРАФЕНОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	
Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Мележик А.В., Кабачков Е.Н., Дремова Н.Н., Лысков Н.В., Тамеев А.Р., Ткачев А.Г.....	289
НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ БИАКСИАЛЬНОЙ ВЫТЯЖКОЙ ПОЛИМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА	
Ярышева А.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л.	293
СЕКЦИЯ «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ»...	297
ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА Al ₈₅ Ni ₁₀ Nd ₅	
Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.	298
РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ ДЕФЕКТОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Бакулин В.Н., Ключев В.В., Ларин А.А., Бакулин Д.В., Артемьев А.В., Резниченко В.И., Бакулина Н.П.....	302

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ ВЫСОКОТОЧНЫМИ МЕТОДАМИ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КМ	
Бакулин В.Н., Ключев В.В., Ларин А.А., Артемьев А.В., Бакулина Н.П., Резниченко В.И. Репинский В.В.	306
РЕАЛИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ HF-C	
Сенченко В.Н., Беликов Р.С.	311
АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ В СПЛАВЕ ВТ18У ПРИ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКЕ И ОТЖИГЕ	
Блохина А.В., Якушева Т.В.	314
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ТИПА CUBESAT ОТ ТРАНСПОРТНО-ПУСКОВОГО КОНТЕЙНЕРА	
Богомоллов Н.В., Анфалов А.С., Борзых С.В., Бакулин В.Н.	317
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ЗАКАЛКИ КРУПНОГАБАРИТНЫХ ЧУГУННЫХ МАТРИЦ	
Батрак В.В., Веремейчик А.И., Сазонов М.И., Хвисевич В.М.	319
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ	
Гайфутдинов А.М., Андрианова К.А., Амирова Л.М.	321
АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ СТЕКЛООБРАЗНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ Se-As ЛЕГИРОВАННОЙ ПРИМЕСЬЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА EuF ₃	
Гарибова С.Н., Мехтиева С.И., Исаев А.И, Атаева С.У.	323
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПИРОЛИЗА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН НА СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПИРОЛИЗНЫХ МАСЛАХ	
Лещев С.М., Генарова Т.Н., Левкина В.В., Савчин В.В.	327
ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕЗАМЕЩЕННОГО И КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА	
Глазов И.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И.	329
ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НОВОГО ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА	
Заболотная Е., Меньшова И.И.	333
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПРОТЯЖЕННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИОННОМ НАГРУЖЕНИИ	
Завойчинская Э.Б.	335

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАТНОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТАХ ФЕРРОМАГНЕТИК – ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК

Иванушкин М.К., Григорьев Е.С.	340
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА, 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА И 1,4-БУТАНДИОЛА	
Горбунова М.А., Имамутдинова А.М., Лодыгина В.П., Анохин Д.В.	342
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА, 4,4'-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА И 1,4-БУТАНДИОЛА	
Бадамшина Э.Р.	342
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ КРАСИТЕЛЯ С СИНТЕТИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ	
Исмайлова П.И., Балакишиева Г.Б., Мамедов А.Х.	345
ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГРАДИЕНТНЫМ СТРОЕНИЕМ	
Каманцев И.С., Друкаренко Н.А., Кузнецов А.В., Степанов С.И., Чесноков М.А.	348
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ	
Клюшников В.А.	352
ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СКОРОСТИ УПРУГОЙ ВОЛНЫ В АЛЮМИНИИ ОТ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ	
Курашкин К.В., Гончар А.В.	357
ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ Н-АЛКАНОВ И ИХ СМЕСЕЙ	
Курьяков В.Н., Иванова Д.Д.	360
ОЦЕНКА ЛОКАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВРЕЖДЕННОСТИ МЕТОДОМ МИКРОТВЕРДОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА	
Левина А.В., Левин В.П., Ботвина Л.Р.	361
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-Е-КАПРОЛАКТОН ДИОЛА МЕТОДОМ ДСК	
Горбунова М.А., Лелекова В.А., Шухардин Д.М., Малков Г.В., Анохин Д.В.	364
ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР НА НЕЙТРОННОМ РЕФЛЕКТОМЕТРЕ-МАЛОУГЛОВОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГОРИЗОНТ»	
Литвин В.С., Ульянов В.А., Сыромятников В.Г., Бучный Д.А., Столяров А.А., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Поташев С.И., Садыков Р.А.	365
СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА	
Мамедова Г.А.	366

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА CU-TL-X (X = S, SE)	
Мадатов Р.С., Байларов К.Б., Мамишова Р.М.....	369
АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ	
Маркова Е.В. Чечуга О.В. Чечуга А.О.....	371
СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ N' (АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)КАРБОНИЛ)БЕНЗОГИДРАЗИДОВ	
Махмудов У.С., Зияев А.А., Ташходжаев Б.	372
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И ПЛАТИНЫ (IV) ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ	
Мельник Е.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.	373
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НОСИТЕЛЕЙ В КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ СПЕКТРОВ ИК ОТРАЖЕНИЯ	
Панов М.Ф., Рыбка Ф.Е., Растегаев В.П.....	377
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТИЙ-АЛЮМО-ГЕРМАНО- ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ	
Першина С.В.....	383
АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ	
Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А.....	386
ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ВЕРОЯТНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИБРАЦИОННЫХ СИГНАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭРГОДИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ	
Правоторова Е.А., Скворцов О.Б.	389
ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ СТЕНД РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОБРАБОТКЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Пронин А.И., Щелкунов Е.Б., Мыльников В.В.	393
ВЫЯВЛЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ "ВИБРОСКОРОСТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ» МАТЕРИАЛА И КОНСТРУКЦИИ - СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЧАСТЬ ПРОБЛЕМЫ ДИАГНОСТИКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ	
Овчинников И.Н., Артемьев А.В., Бакулин Д.В., Бакулин В.Н., Резниченко В.И., Репинский В.В.	395
ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ $ZrO_2 - Y_2O_3$ В УСЛОВИЯХ ДИАМЕТРАЛЬНОГО СЖАТИЯ	
Саблина Т.Ю. ¹ , Севостьянова И.Н. ¹ , Горбатенко В.В. ¹ , Рыжова Л.Н. ¹ , Молчунова Л.М. ¹ , Кульков С.Н. ^{1,2}	397

ЛОКАЛИЗИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ДВОЙНИКУЮЩИХ ДИСЛОКАЦИЯХ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧНОСТИ	
Савенков В.С., Троицкий О.А.	403
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ТРАЕКТОРИЙ ЧАСТИЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ	
Седенков П.Н., Курьяков В.Н., Сафонов А.В. ³	405
ИНФРАКРАСНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Сенченко В.Н., Беликов Р.С., Коновалов П. А., Ильичев М. В.	405
ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ И ПРОТИВОАВАРИЙНОЙ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ	
Скворцов О.Б.	408
МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ФОРМЫ ОЖЕ-СПЕКТРОВ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ	
Сметюхова Т.Н. ^{1,2} , Дружинин А.В. ² , Букина З.А. ³	414
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ В ВИДЕОПОТОКЕ КАМЕР ПОРТАТИВНЫХ УСТРОЙСТВ	
Солодов С.В., Проничкин С.В.	418
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОТЕРЬ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИИ	
Поболь О.Н., Фирсов Г.И.	422
ОЦЕНИВАНИЕ УПРУГО-ДЕМПФИРУЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕЛИНЕЙНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ МАШИН ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРУЖЕНИИ	
Статников И.Н., Фирсов Г.И.	427
РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛГОРИТМА BOX-COUNTING	
Фомичева Н.Б., Нечаев Л.М., Маркова Е.В., Канунникова И.Ю.	432
МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ГЦК СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ КИНЕТИЧЕСКОГО МОНТЕ-КАРЛО	
Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О., Сергеев В.С.	434
ПОВЕДЕНИЕ ПРИ УДАРЕ ЛИТЕЙНЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Чэнь Ицзинь, Курганова Ю.А., Щербаков С.П.	437
ВЫЯВЛЕНИЕ ОСТАТКОВ ЛИТОГО СТРОЕНИЯ И ИХ РОЛЬ В ДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ	
Швеёва Т.В., Швеёв А.И.	442

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ АНТИФРИКЦИОННЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ТРИБОИСПЫТАНИЙ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА	
Шкалей И.В., ЩербакOVA О.О., Муравьева Т.И.....	444
СЕКЦИЯ «БИОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»	450
РАЗРАБОТКА НАНОЧАСТИЦ (ХИТОЗАН-ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА) И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ	
Акентьева Н.П., Гизатуллин А.Р., Сильвестр О., Савчук О., Шкондина Н.И., Приходченко Т.Р., Мищенко Д.В., Жиленков А.В., Трошин П.А., Санина Н.А. и Нидер Я.Б.	451
ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СУБСТРАТОВ НА ПРОЛИФЕРАЦИЮ НОРМАЛЬНЫХ И РАКОВЫХ КЛЕТОК	
Багров Д.В., Семина С.Е., Попов В.В., Павлова Е.Р., Клинов Д.В., Шайтан К.В.	455
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ПУРОЛАЗЫ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА	
Баикин А.С., Каплан М.А., Колмакова А.А., Березина Н.В.	458
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ Ti-Nb-Zr	
Баскакова М.И., Насакина Е.О., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Сударчикова М.А., Царева А.М., Устинова Ю.Н., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.	460
СПЕЦИФИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУАНТРАЦИКЛИНОВЫМИ АНТИБИОТИКАМИ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ	
Боровикова Л.Н., Яковлев И.В., Киппер А.И., Писарев О.А.....	465
СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ БИОАКТИВНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК С ВАРЬИРУЕМОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПРИВИВКИ	
Валуева С.В., Гасилова Е.Р., Мелешко Т.К., Вылегжанина М.Э., Боровикова Л.Н., Якиманский А.В.	468
КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ (ПЭНП) С НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ (НК) И ИХ СВОЙСТВА	
Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Масталыгина Е.Е., Попов А.А.	474
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ШТАММОВ ЛАКТОБАКТЕРИЙ	
Васильева А.В., Савушкин А.И., Сидорова Н.А.....	478
СИНТЕЗ МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И N-ТРЕТ-БУТИЛАКРИЛАМИДА	
Гаркушина И.С. ¹ , Киппер А.И. ¹ , Барлев Н.А. ²	479
КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВЫЕ ФОСФАТНЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ	
Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Ашмарин А.А., Крохичева П.А., Смирнов В.В., Баринов С.М., Комлев В.С.....	481

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИАЛЛИЛ-N'-АЦИЛГИДРАЗИНОВ С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ	
Горбунова М.Н., Батуева Т.Д.	482
РАЗРАБОТКА НОВОЙ ПЕРОРАЛЬНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ ПРОТИВОВИРУСНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА АЦИКЛОВИР НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	
Долинина Е.С., Акимшева Е. Ю.	486
ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ ГЕЛЕВЫМИ МИКРОКАПЛЯМИ, НА ПЕРЕНОСИМЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ	
Жигарьков В.С., Минаев Н.В., Юсупов В.И.	488
МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ФЛИСА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПРОБИОТИЧЕСКИХ КУЛЬТУР НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ	
Кириллова Е.С., Березина О.Я., Сидорова Н.А., Бурдюк С.В.	489
СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА 45 КДА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
Колмакова А.А., Леонова Ю.О., Березина Н.В., Баикин А.С.	491
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МОЧЕВИНЫ НА СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА В ВОДЕ И В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ	
Колосова О.Ю., Лозинский В.И.	492
СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА БИСКАРБОЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ	
Костюков А.А., Местергази М.Г., Шмыкова А.М., Кривелева А.С.,	497
ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ ХИТОЗАНА В ВОДЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	
Крапивин В.Б., Лужков В.Б.	498
БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ «МАГНИЙ – ГИДРОКСИАПАТИТ», ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ	
Крохичева П.А, Гольдберг М.А., Баикин А.С., Ашмарин А.А.	499
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТАМИ	
Гайдаш А.А., Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И., Скроцкая К.В., Будейко Н.Л., Сычева О.А., Кульбицкая Л.В., Кульчицкий В.А.	501
ИСКУССТВЕННЫЕ МЫШЦЫ, ПОСТРОЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ	
Ларин И.И, Максимкин А.В., Калошкин С.Д.	506

РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В АДДУКТАХ С ФУЛЛЕРЕНОМ C ₆₀ И БИОПОЛИМЕРОМ ХИТОЗАНОМ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	
Лужков В.Б., Крапивин В.Б., Сень В.Д.	510
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СМЕСЕЙ DPPC С АСТАКСИНТИНОМ ИЛИ ЕГО ЭФИРАМИ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ КАК В МОДЕЛЬНОЙ БИОМЕМБРАНЕ	
Малахова Ю.Н.	511
НАНОЭМУЛЬСИИ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ С ФТОРИРОВАННЫМ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОМ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА	514
Маркова А.А., Беляева Е.В., Атаева А.Н., Курков С.В., Чкаников Н.Д., Штиль А.А.	514
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОКСИКАЦИИ БЕЛОГО (ЖЕЛТОГО) ФОСФОРА МИКРОБНЫМИ ШТАММАМИ	
Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Сапармырадов К.А., Бадеева Е.К.	518
ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ НА МОДИФИКАЦИЮ ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА	
Михеева П.В., Тетерина А.Ю., Смирнов И.В., Федотов А.Ю., Комлев В.С.	524
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNbTaZr	
Морозова Я.А., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Титов Д.Д., Михайлова А.В., Конушкин С.В., Леонова Ю.О.	527
ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОГО МЕТАЛЛО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С МНОГОУРОВНЕВОЙ СТРУКТУРОЙ	
Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Царева А.М., Колмакова А.А., Данилова Е.А., Баскакова М.И., Леонов А.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.	528
ПОРОШКИ ЦЕРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА	
Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Комлев В.С., Баринов С.М., Ашмарин А.А.	532
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УЛЬТРАВОЛОКНИСТЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА)	
Ольхов А.А., Маркин В.С., Косенко Р.Ю., Зернова Ю.Н., Староверова О.В., Кучеренко Е.Л., Иорданский А.Л.	535
ГИДРОГЕЛИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИОМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.	538
ТРЕХМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА ХИТОЗАНА С ОЛИГОЛАКТИДОМ И КОЛЛАГЕНОМ	
Попырина Т.Н., Киляшова Л.А., Курьянова А.С., Истранова Е.В., Демина Т.С., Тимашев П.С., Акопова Т.А.	539

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ И ПОРИСТОГО ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННОГО ПО МЕХАНИЗМУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА	
Поцелеев В.В., Иванова О.А., Трофимчук Е.С., Москвина М.А., Демина В.А., Седуш Н.Г., Никонорова Н.И.....	543
ДВУХСЛОЙНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И КОЛЛАГЕНА ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ	
Радькова Е.А., Тетерина А.Ю. Соловьёва Е.В., Баранов О.В., Комлев В.С.	548
ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ГРУППЫ Ti-Ni-Ta ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
Сергиенко К.В.....	551
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNbTaZr	
Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Михайлова А.В., Морозова Я.А., Конушкин С.В., Леонова Ю.О.	552
СТАРЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И КЕРАТИНА	
Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Прут Э.В.....	554
СВЯЗЫВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНОГО КИСЛОТНОГО КРАСИТЕЛЯ КОМПОЗИТНЫМ БИОСОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ХИТОЗАНА	
Ульябаева Г.Р., Кильдеева Н.Р., Подорожко Е.А., Лозинский В.И.	556
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ	
Чубрик А.В., Сенатов Ф.С., Карягина А.С.	560
ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ	
Шашкина Е.И., Бойцова Е.Л.	565
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ИМПЛАНТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А.	570
Секция «Конструкционные материалы»	575
СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ALON, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Шульгин Б.В. ...	576
ВЛИЯНИЕ ИПД НА МИКРОСТРУКТУРУ ALMGMNZR СПЛАВА	
Борисова Ю.И., Юзбекова Д.Ю., Калиненко А.А., Могучева А.А.	579
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРЫ ЖАРОСТОЙКИХ β NiAl+ γ 'Ni ₃ Al СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Al-Co	
Булахтина М.А. Поварова К.Б., Дроздов А.А., Антонова А.В. , Морозов А.Е.	582

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРСТИК АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, УПРОЧНЁННОГО БАЗАЛЬТОВЫМИ ВОЛОКНАМИ	
Валихов В.Д. Хрусталеv А.П. Ворожцов А.Б.	588
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	
Ванштейдт Л.Д., Перевислов С.Н., Богданова А.Д.	589
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ	
Войтик А.Е., Малков Г.В., Капашаров А.Т., Костин А.Ю., Кнерельман Е.И.	591
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОТВЕРЖДЕННОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ	
Гарифуллин Н.О., Малков Г.В., Комаров Б.А.	594
ТЕРМОВОДОРОДНАЯ ОБРАБОТКА КАК ОДИН ИЗ СПОСОБОВ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛА С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ	
Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Шалин А.В., Степушин А.С.	596
ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С МНОГОУРОВНЕВОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ СЖИМАЮЩИХ НАПРЯЖЕНИЯХ	
Григорьев М.В., Сенаторов М.П., Рыжова Л.Н., Кульков С.Н.	601
ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ АВИАЦИОННОГО ЭТИЛИРОВАННОГО БЕНЗИНА НА ВОЗДУШНЫХ СУДАХ	
Грядунов К. И., Немчиков М. Л., Мельникова И. С., Нелюбова О. В.	606
ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТКЛР КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $(Mo_{1-x}Nb_x)Si_2$ ОТ СОДЕРЖАНИЯ $NbSi_2$	
Гуменникова Е.А. , Титов Д.Д., Лысенков А.С. , Милосердов П.А. , Данилин К.Д. , Федоров С.В. , Каргин Ю.Ф.	607
РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕОБХОДИМЫХ И ДОСТАТОЧНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСТРЕМУМА В УТОЧНЕННЫХ ВАРИАЦИОННЫХ ПОСТАНОВКАХ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ПРОГНОЗИРОВАНИ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА КОМПОЗИТОВ	
Гусев Е.Л. , Бакулин В.Н., Бакулин Д.В.	610
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ БИОМОРФНЫХ КОМПОЗИТОВ С КАРБИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ	
Ершов А.Е., Прохоров Д.В., Строганова Т.С., Шмытько И.М.	614
ОБРАЗОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОТРАНСФОРМАЦИИ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ	
Забелина А.А, Щербакова Г.И., Кутинова Н.Б., Варфоломеев М.С. , Ашмарин А.А., Титов Д.Д.	619

ПРЕВРАЩЕНИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ И НИТРИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА	
Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.....	624
ТЕХНОЛОГИЯ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ, КАК ИННОВАЦИОННОЕ РЕШЕНИЕ СИНТЕЗА ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SiC	
Кардашова Г.Д.	625
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЙ	
Кахидзе Н.И., Хрусталёв А.П., Ворожцов А.Б.	630
КОМПОЗИТ С САПФИРОВЫМИ ВОЛОКНАМИ И СЛОИСТОЙ МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ	
Кийко В.М., Коржов В.П., Курлов В.Н., Хвостунков К.А.	632
ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА С КВАЗИПЛАСТИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ И КОМПОЗИТЫ С ХРУПКИМИ МАТРИЦАМИ НА ИХ ОСНОВЕ	
Кийко В.М.....	633
ИЗУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ	
Ким К.А., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Перевислов С.Н.....	634
ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeMnNi В ХОДЕ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА	
Климова М.В., Степанов Н.Д., Шайсултанов Д.Г., Жеребцов С.В., Салищев Г.А.....	635
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ РОСТА НА КАЧЕСТВО КРИСТАЛЛОВ САПФИРА	
Клунникова Ю.В., Аникеев М.В.	639
СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА МОДИФИКАЦИИ АНАТАЗ И БРУКИТ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО ИЗДЕЛИЯ ИЗ РУТИЛА	
Ковалев И.А., Тарасов А.Б., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.....	641
ВЛИЯНИЕ ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ ДОБАВКИ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ	
Козловская Е.А., Ксенева Д.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.	645
ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТО-ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ, АРМИРОВАННОЙ САПФИРОВЫМИ ВОЛОКНАМИ	
Коржов В.П., Кийко В.М., Курлов В.Н., Желтякова И.С.	651
ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКОЙ	
Костина В.С., Костина М.В. , Шарапов М.Г., Самодуров И.О., Мурадян С.О. Поломошнов П.Ю.	656

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ, СФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛОПЛАКИРУЮЩИМ СМАЗОЧНЫМ МАТЕРИАЛОМ, И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПРЯЖЕНИЯ	
Куксенова Л.И., Мамыкин С.М.	659
ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ДИСПЕРСНОСТИ	
Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Болдин М.С., Попов А.А.	663
ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ	
Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г., Ларионов М.Д., Пруцков М.Е.	664
ОТКРЫТАЯ ПОРИСТОСТЬ И МИКРОГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ	
Лебедев Д.И.	667
ВЛИЯНИЕ НАНОВОЛОКОН Al_2O_3 НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ	
Леонов А.А., Толкачев О.С., Пайгин В.Д., Алишин Т.Р.	672
РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННЫХ ЧУГУНОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНО-ПУЛЬСИРУЮЩЕГО РАФИНИРОВАНИЯ	
Лубяной Д.А., Шевченко С.Ю., Лубяной Д.Д., Маркидонов А.В., Зварыч Е.Б.	676
21R-СИАЛОНОВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ	
Лысенков А.С., Столбова М.О., Каргин Ю. Ф., Плохих А.И., Ким К.А., Титов Д.Д., Гридин Д.В., Фролова М.Г., Петракова Н.В.	680
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Al-Ti-B, А ТАКЖЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Матвеев А.Е., Жуков И.А., Промахов В.В.	683
ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ АВИАЦИОННОГО МАСЛА ТУРБОНИКОЙЛ 98	
Мельникова И.С., Ратенко Д.В., Двоглазов В.С.	688
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО СИММЕТРИЧНОГО ИЗГИБА	
Минаков А.А., Плохих А.И., Титова А.С., Власова Д.В., Букеткин Б.В.	691
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ СЛОИСТЫХ СТАЛЕАЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ	
Михеев Р.С., Коберник Н.В., Калашников И.Е., Болотова Л.К., Колмаков А.Г.	696

РАЗРАБОТКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ВАЛОВ НЕФТЯННОГО ОБОРУДОВАНИЯ	
Мурадян С.О., Костина М.В., Костина В.С., Поломошнов П.Ю.....	698
ПОВЫШЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ СВОЙСТВ И ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВА AL- 5.5%ZN-1.5%MG ВСЛЕДСТВИЕ СОВМЕСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ЭВТЕКТИКООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ЖЕЛЕЗОМ	
Мусин А.Ф., Белов Н.А., Шуркин П.К., Барыкин М.А.	700
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ 12%CR-4%CO МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ	
Никитин И.С., Федосеева А.Э.....	704
ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $LaB_6-W_2B_5$	
Новоселов Е.С., Несмелов Д.Д., Орданьян С.С.	707
РАЗРАБОТКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ (Zr,U)N ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕАКТОРА	
Огарков А.И., Ковалев И.А., Шокодько А.В., Ашмарин А.А., Тенишев А.В., Кочанов Г.П., Пенкина Т.Н., Фомина А.А., Шокодько Е.А., Чесноков А.А., Шорников Д.П., Чернявский А.С., Иевлев В.М., Солнцев К.А.	709
СВОЙСТВА SiC-КЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗУ Ti_2CN	
Перевислов С.Н.....	711
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Si_3N_4-BN	
Перевислов С.Н.....	713
ВЫСОКОПЛОТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ SiC И Si_3N_4 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	
Перевислов С.Н.....	716
СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ КАРБИДОВ В СИСТЕМАХ ZRC-HfC, TAC-ZRC И TAC-HfC	
Перевислов С.Н., Гаврик А.В., Лысенков А.С.....	719
ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ СВЕРХТУГОПЛАВКОГО КАРБИДА Ta_4HfC_5	
Петричко М.И., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.....	721
ДИФФУНДИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ $[ZrO_2-Al_2O_3]$	
Подзорова Л.И., Алпатов А.С., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И.	723
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ ЭЛЕМЕНТАМИ ВНЕДРЕНИЯ (C, N)	
Поликевич К.Б., Тенькова А.С., Плохих А.И.	725
ХЛАДОСТОЙКОСТЬ НОВОЙ ЛИТЕЙНОЙ Cr-Mn-Ni-Mo-N СТАЛИ	
Костина М.В., Поломошнов П.Ю., Мурадян С.О., Антонова О.С., Ригина Л.Г., Костина В.С.	730

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКСИДОВ МАГНИЯ, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ НА КИНЕТИКУ УПЛОТНЕНИЯ И СТРУКТУРУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ	
Попов А.А., Болдин М.С., Нохрин А.В., Ланцев Е.А.	734
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА МАГНИЯ, ЛЕГИРУЕМОЙ ОКСИДОМ ЦИНКА	
Попова Н.А., Лукин Е.С.	735
РАЗРАБОТКА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАЗЕМНОГО ТРАНСПОРТА	
Романов И.Д., Романова Е.А., Чернышов Е.А., Макаров В.С.	739
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-Zr-Cr	
Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Лаптев И.Н.	743
ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКА $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЁННОЙ КЕРАМИКИ	
Севостьянова И.Н., Саблина Т.Ю., Молчунова Л.М., Рыжова Л.Н., Кульков С.Н.	747
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ LiF НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ	
Сенина М.О., Лемешев Д.О., Педченко М.С.	751
ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $HfB_2-SiC-C$ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА	
Симоненко Т.Л., Симоненок Е.П., Симоненко Н.П., Губин С.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	756
ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ АТМОСФЕРЫ НА ОКИСЛЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ HfB_2-SiC	
Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.	757
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ УТОЛЩЕНИЯ В ЗОНЕ СКРУГЛЕННОГО УГЛА КОМПОЗИТНЫХ ДЕТАЛЕЙ, ФОРМУЕМЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ	
Соколов В.В., Леванова М.Г., Е.В. Жукова, Антипов П.Ю., Голишев О.А., Долинский С.В. ..	761
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ, ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКИЕ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Стороженко П.А., Щербакова Г.И.	769
ВНУТРЕННЕ ТРЕНИЕ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН С ПОРАМИ ВЫТЯНУТОЙ ФОРМЫ	
Сыщиков А.А., Кульков В.Г.	773
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТАНТАЛОМ НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ И ХРУПКО-ВЯЗКИЙ ПЕРЕХОД В 9%CR ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ	
Ткачёв Е.С., Бражников И.С.	774
СТРУКТУРА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ И ИМПУЛЬСНОГО ФОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ	
Бахтеева Н.Д., Канныкин С.В., Тодорова Е.В.	777

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ТИТАНА	
Евдокимов В.Ю., Тютюкова Ю.Б., Пруцков М.Е., Баринов С.М., Овсянников Н.А.,	782
ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ТИТАНА	
Гольдберг М.А., Егоров А.А., Лысенков А.С., Фомин А.С., Аладьев Н.А.	782
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ	
Ульянова А.В., Сенина М.О., Лемешев Д.О.	784
ВЛИЯНИЕ ТАНТАЛА НА СВОЙСТВА ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ 12%CR-3%CO-0.07%TA МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН	
Федосеева А.Э., Никитин И.С.	789
СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ SiC/SiC _F , ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ СВС ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ	
Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Ким К.А., Истомина Е.И., Перевислов С.Н., Закоржевский В.В.	793
МОДИФИЦИРОВАНИЕ БАРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ	
Чайникова А.С., Ковалева В.С., Забелин Д.А., Беяченков И.О., Модин С.Ю.	795
О СВЯЗИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОВ С ПОКАЗАТЕЛЯМИ СОПРОТИВЛЕНИЯ УСТАЛОСТИ	
Шетулов Д.И., Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Кондрашкин О.Б.	800
НОВЫЙ ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ СОПОЛИЭФИРАМИ	
Михайлов П.А., Шутов В.В., Миронова М.В., Филатова М.П., Куличихин В.Г.	802
ЭЛЕМЕНТОКСАНАЛЮМОКСАНЫ - МОДИФИКАТОРЫ КОМПОНЕНТОВ КРЕМНИЙКАРБИДНЫХ КЕРАМОКОМПОЗИТОВ	
Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Апухтина Т.Л., Кутинова Н.Б., Блохина М.Х. , Забелина А.А., Жигалов Д.В., Варфоломеев М.С. , Ашмарин А.А.	804

СЕКЦИЯ

«НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ»

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МУНТ-ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА**
**INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF MWCNT-HYBRID STRUCTURES
ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON
ALUMINUM ALLOY**

Аборкин А.В., Кононов Д.М., Елкин А.И., Бокарёв Д.В.
Aborkin A.V., Kononov D.M., Elkin A.I., Bokaryov D.V.

*РФ, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и
Николая Григорьевича Столетовых, aborkin@vlsu.ru*

Разработка методов получения гибридных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами, в том числе и гибридных наноматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в последнее время является актуальной проблемой развития нанотехнологий.

В настоящее время основными методами синтеза гибридных материалов являются электрохимическое восстановление солей металлов с применением золь-гель процесса, химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD-метод) и физическое осаждение (электроннолучевое осаждение, термическое распыление и др.). Среди этих методов особое место занимает МОСVD-метод, в котором металлосодержащие наночастицы осаждаются на поверхность МУНТ при пиролизе паров металлоорганических соединений в результате химических реакций на поверхности МУНТ [1-2].

Гибридные материалы на основе МУНТ, поверхность которых декорирована наночастицами или покрытиями карбидов металлов, представляют новый класс функциональных материалов и имеют большую перспективу в качестве нанодисперсных наполнителей, например, алюминиевых порошков [3-5].

Для консолидации композиционных порошков могут быть использованы как стандартные (прессование, прокатка) методы обработки давлением, так и перспективные методы, имеющие высокую производительность [6] и/или способствующие повышению физико-механических свойств консолидируемого материала за счет высокого гидростатического давления в очаге деформации [7].

Целью данной работы является изучение влияния концентрации TiC/МУНТ на механические свойства наноконкомпозитов на основе алюминиевого сплава АМг2.

Наноконпозиционный порошок был получен методом механического синтеза в шаровой планетарной мельнице компонентов исходной шихты, состоящей из гранул алюминиевого сплава АМг2 и МУНТ-гибридных структур [8]. При этом были синтезированы составы с массовой долей наполнителя 0.1, 1 и 5 вес. %.

Изучение синтезированных композиционных порошков методом СЭМ показывает, что частицы порошка имеют неправильную форму. При большем увеличении на поверхности частиц порошка видна наноггеометрия, образованная в результате разрушения при воздействии мелющих тел. Изучение фрактографии поверхности частиц порошка позволяет предположить интеркристаллитный характер разрушения, характерный для нанокристаллических материалов. В этом случае размер кристаллитов частиц порошка, по данным СЭМ, составляет порядка 50-80 нм. На поверхности частиц порошка, содержащего 0.1 и 1 вес. % МУНТ-гибридных структур наполнитель не фиксировали. Изучение порошковых смесей с 5 вес. % наполнителя позволили выявить особенности взаимодействия МУНТ-гибридных структур с матричным материалом при обработке в планетарной мельнице. В частности установлено, что

для МУНТ, декорированных наночастицами TiC, характерно налипание на поверхность МУНТ-гибридных структур пластичного матричного материала. Т.е. уже на этапе механической обработки, декорирование МУНТ керамическими частицами улучшает адгезионное взаимодействие наполнителя с матричным материалом.

Сравнительный анализ данных рентгенофазового анализа показывает отсутствие образования новых фаз. Отмечено уширение дифракционных пиков после обработки в планетарной шаровой мельнице по сравнению с исходными гранулами, что свидетельствует об уменьшении размера зерна в процессе механической обработки, вызванного интенсивным пластическим воздействием мелющих тел на обрабатываемый материал. При этом расчет размера кристаллитов и деформации кристаллической решетки, выполненный с помощью зависимости Селякова-Шеррера, показывает, что в зависимости от концентрации наполнителя размер кристаллитов для синтезированных порошковых смесей изменяется в диапазоне 70-77 нм при деформации кристаллической решетки 0.299-0.324 %.

Также была измерена микротвердость синтезированных порошков. Установлено, что увеличение содержания наполнителя от 0.1 до 5 вес.% повышает микротвердость от 222 до 254 HV. Учитывая, что матричный материал имеет нанокристаллическую структуру, следует констатировать, что основной вклад в увеличение микротвердости вносит не наполнитель, а уменьшения размера зерна матричного материала (эффект Холла-Петча).

Проведена консолидация синтезированных порошков различных составов методом спекания под давлением при температуре 450°C. Измерения плотности консолидированных образцов с помощью метода гидростатического взвешивания показали, что консолидированные образцы имеют остаточную пористость не более 3%. При этом относительная плотность образцов с увеличением концентрации наполнителя уменьшается. Для образцов с 0.1 вес.% TiC/МУНТ относительная плотность соответствовала теоретической.

В ходе испытаний на сжатие установлено увеличение условного предела текучести с ростом концентрации наполнителя. При этом отменно снижение степени деформации достигаемой при разрушении образцов. Также следует отметить, что полученные нанокпозиционные материалы имеют предел текучести до 7.5 раз выше, чем материалы полученные консолидацией исходных гранул матричного сплава.

Исследование проведено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 18-79-10227.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кремлев К.В., Обьедков А.М., Семенов Н.М., Каверин Б.С., Кетков С.Ю., Вилков И.В., Андреев П.В., Гусев С.А., Аборкин А.В. Синтез гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных нанопокртиями WC_{1-x} различной морфологии // Письма ЖТФ. 2019. Т. 45. вып. 7. С. 41-44.
2. Кремлев К.В., Обьедков А.М., Семенов Н.М., Каверин Б.С., Кетков С.Ю., Гусев С.А., Юнин П.А., Елкин А.И., Аборкин А.В. Газофазный синтез нового функционального гибридного материала на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных ограненными нанокристаллами алюминия // Письма ЖТФ. 2018. Т. 44. вып. 19. С. 24-31.
3. Аборкин А.В., Хорьков К.С., Обьедков А.М., Кремлев К.В., Изобелло А.Ю., Волочко А.Т., Алымов М.И. Эволюция многостенных углеродных нанотрубок и гибридных наноструктур на их основе в процессе получения алюмоматричных композиционных материалов // Письма ЖТФ. 2019. Т. 45. вып. 2. С. 22-25.
4. Aborkin A.V., Kremlev K.V., Obiedkov A.M., Kaverin B.S., Semenov N.M., Zabrodina G.S. Synthesis and characterization of new hybrid material based on MWCNTs decorated with titanium carbide nanocoatings with different morphology as reinforcing components of alloys // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. Vol. 1164. 012020.
5. Aborkin A.V., Sobol'kov A.V., Kireev A.V., Volochko A.T., Izobello A.Yu., Sachkova N V., Sytshev A.E. Morphology, granulometric and structural phase composition of mechanically

synthesized composite powder Al-Mg+Al/MWCNTs // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. Vol. 951. 012008.

6. Аборкин А.В., Елкин А.И., Бабин Д.М. Особенности изменения энергосиловых параметров, температуры и гидростатического давления при непрерывном прессовании некомпактного алюминиевого материала // Известия вузов. Цветная металлургия. 2015. №6. С. 23-29.
7. Ваганов В.Е., Аборкин А.В., Алымов М.И., Бербенцев В.Д. Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной газовой экструзии для получения прутков тонкого сечения труднодеформируемых сплавов, в том числе в наноструктурированном состоянии // Металлы. 2015. №5. С. 67-74.
8. Аборкин А.В., Алымов М.И., Киреев А.В., Елкин А.И., Соболев А.В. Механически синтезированный композиционный порошок на основе сплава АМг2 с добавками графита: гранулометрический и структурно-фазовый состав // Российские нанотехнологии. 2017. №7-8. С. 66-70.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO -АРАБИНОГАЛАКТАН PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ZnO -ARABINOGALACTAN NANOCOMPOSITES

Александрова Г.П.¹, Сапожников А.Н.², Сухов Б.Г.¹, Трофимов Б.А.¹

Aleksandrova G.P., Sapozhnikov A.N., Sukhov B.G., Trofimov B.A.

¹Россия, Иркутский институт химии СО РАН, alexa@irioch.irk.ru

²Россия, Иркутский институт геохимии СО РАН

Наиболее интересными свойствами, благодаря которым наночастицы оксида цинка получили свое распространение, являются их антибактериальные и фотокаталитические свойства. Разработка новых материалов для создания экологически чистых источников энергии, эффективных светоизлучающих приборов, сенсоров с высокой чувствительностью является актуальным направлением исследований в современной электронике. Важную роль в развитии данных направлений играют широкозонные полупроводники, одним из таких материалов выступает оксид цинка ZnO [1]. Оксид цинка как полупроводник является прямозонным, обладает высоким коэффициентом пропускания в оптическом диапазоне, выраженными пьезоэлектрическими и фотокаталитическими свойствами [2]. Поэтому ZnO является привлекательным многофункциональным материалом, применимым для разработки функциональных слоев фотовольтаических приборов, сцинтилляционных покрытий, солнечных батарей, дисплеев, датчиков, резисторов, электроакустических преобразователей, фотодиодов и УФ-излучающих устройств, электродов фотокаталитических ячеек [2-4].

Новое поколение нанокompозитных материалов – бионанокompозиты - находится на стыке исследований между материаловедением, науками о жизни и нанотехнологиями. Фотокаталитическая активность частиц ZnO заключается в том, что под действием света эти частицы способны захватывать электроны близлежащих молекул. Если наночастицы находятся в водном растворе, то этот процесс ведет к образованию активных форм кислорода, преимущественно гидроксил радикалов [5]. Эти свойства обуславливают антисептические свойства наночастиц ZnO, а также могут быть использованы для направленной модификации поверхности наночастиц или молекул, находящихся на их поверхности.

Цинк – один из необходимых организму микроэлементов: он необходим для обмена инсулина, синтеза белка, формирования иммунных процессов. Недостаток цинка в организме приводит к снижению аппетита, плохому заживлению ран, частой инфекционной заболеваемости. Свойства оксида цинка обуславливают его широкое применение в фармацевтической промышленности. Благодаря своей гигроскопичности, оксид цинка

оказывает подсушивающий эффект, ингибирует жизнедеятельность и рост микроорганизмов [6]. Оксид цинка участвует во многих метаболических клеточных процессах (репарация и регенерация), также обладает бактерицидным действием и обеспечивает сужение кожных пор. На настоящий момент частицы ZnO используются в качестве антисептиков в зубной пасте и косметике, краске, пластике и текстиле. Благодаря фотокаталитической активности и поглощению света в УФ-диапазоне, оксид цинка получили широкое распространение в солнцезащитных кремах. Сравнительный анализ солнцезащитных кремов показал, что из 1200 кремов 228 содержат оксид цинка, 363 - диоксид титана и 73 содержат оба этих элемента. При этом в 70% кремов, содержащих диоксид титана, и в 30% кремов, содержащих оксид цинка, эти элементы находились в форме наночастиц.

Препараты цинка оксида - противовоспалительные дерматотропные средства с подсушивающим действием для наружного применения. Оксид цинка используется как действующее вещество в мягких лекарственных формах, он входит в состав цинковой пасты, а также салицилово-цинковой пасты Лассара, мази Теймурова [6], применяется для лечения мокрых экзем и хронических дерматитов. Оксид цинка оказывает также адсорбирующее, вяжущее и антисептическое действие, образует альбуминаты и денатурирует белки. При нанесении на пораженную поверхность препараты цинка оксида уменьшают явления экссудации и воспаления, образуя защитный барьер от действия раздражающих факторов, оказывают антибактериальное, подсушивающее «стягивающее» действие.

Существует ряд работ, посвященных созданию стабильных наночастиц цинка, преимущественно в виде его оксидов [5, 7-8]. Например, наноструктурированные наночастицы оксида цинка были получены методами химического и электрохимического осаждения [7]. Также нанокompозиты готовят с использованием наночастиц ZnO, стабилизированных карбоксиметилцеллюлозой натрия ZnO-КМЦ с размером около 30-40 нм [8].

Цель представленной работы – создание ZnO-содержащих нанокompозитов, стабилизированных полисахаридной матрицей арабиногалактана (АГ) и исследование специфики их оптических характеристик.

В качестве матрицы, обеспечивающей процесс самоорганизации системы нанокompозита оксида переходного металла, при котором происходит самосборка наночастиц в упорядоченные наноструктурированные объекты, использовали полисахарид арабиногалактан [9, 10]. Синтез нанокompозитов ZnO/АГ осуществляли экологически безопасным способом в водной среде. К раствору АГ в воде при интенсивном перемешивании добавляли раствор ZnSO₄ и щелочью доводили рН раствора до 12, далее нагревали смесь на водяной бане при 90° С в течение 15-30 минут. После чего высаживали реакцию смесь в 4-х кратный избыток этилового спирта. Осадок отфильтровывали и промывали на фильтре этиловым спиртом. Выход 82-96 %. Количественное содержание цинка в полученных образцах осадков слабо-желтого цвета составляло 3.2-5.4 % (рис. 1).

Для морфологии поверхности нанокompозитов ZnO-АГ характерен однородный гранулометрический состав (рис. 2). При нагревании в процессе синтеза НК меняет цвет, как и массивный оксид цинка: белый при комнатной температуре, при нагревании (теплопроводность - 54 Вт/м*К) оксид цинка становится желтоватым. Объясняется это уменьшением ширины запрещенной зоны и сдвигом края в спектре поглощения из УФ-области в синюю.

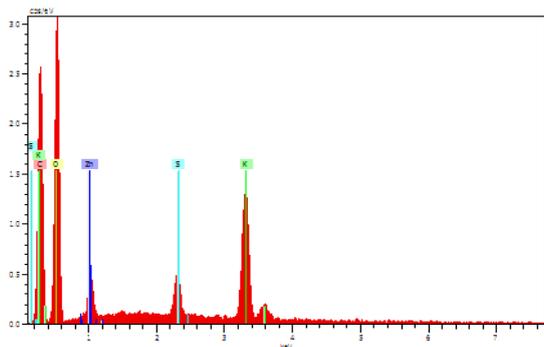


Рис.1 Энергодисперсионный рентгеновский спектр ZnO-АГ (3.2 % Zn).



Рис.2 Морфология поверхности нанокompозита ZnO-АГ.

В результате взаимодействия в водной среде ионов цинка и макромолекул полисахарида АГ получен ряд (рН 12) водорастворимых нанокompозитов, объединяющих в своей структуре вышеуказанный полисахарид и оксид двухвалентного цинка. Варьирование количественного содержания металла в нанокompозитах осуществляли посредством изменения соотношения соль/полисахарид. Экспериментальным путем установлено, что агрегативно устойчивые нанокompозиты, содержащие наночастицы оксида цинка только в двухвалентной форме могут быть получены при соблюдении соотношения реагентов соль/полисахарид в интервале концентраций 0.06-0.24 г ZnSO₄ на 1 г АГ.

Любое нарушение естественной морфологии биополимера приводит к трансформации структуры, а дополнительное связывание через наночастицы металлов может привести к спектральным изменениям, вызываемым стабилизацией, сравнение спектров исходного АГ и изученных НК оксида цинка, иллюстрируют меру воздействия этих двух противоположных факторов. Наличие возмущения в конформации биополимера подтверждается исследованиями ИК-спектров, где отражено, что взаимодействия наночастиц ZnO с матрицей арабиногалактана скручивали его основную цепь таким образом, чтобы выделить вицинальные ОН группы концевых остатков АГ. Очевидно, что исследованные наноразмерные оксиды химически связываются с матрицей биополимера. Это основано на том факте, что взаимодействия будут пространственно благоприятны, когда наночастицы ZnO размещены в трехмерной сетчатой структуре полисахарида, главным образом через посредство одного или нескольких мономерных блоков, имеющих две гидроксильных группы ОН [11]. Обнаруженные основные различия в спектрах исходного арабиногалактана и нанокompозитов (рис. 3) наблюдались в области 1200–1000 см⁻¹ (C–C, C–O) и 1640 см⁻¹ (H₂O). Характер связывания предположительно заключается во взаимодействии между энергонасыщенной поверхностью наночастиц и гидроксильными группами АГ.

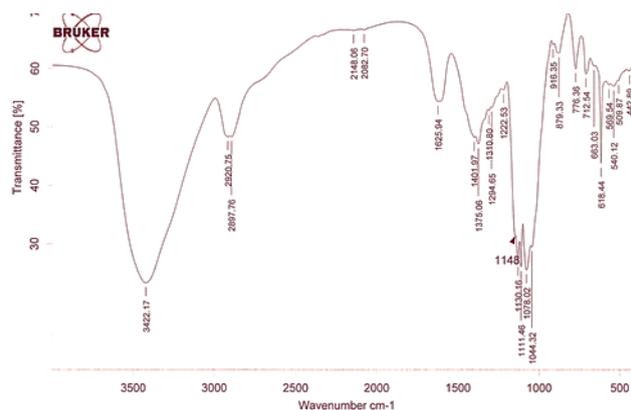


Рис.3 Вид ИК-спектра НК ZnO-АГ (3.2% Zn) в матрице АГ.

Двухфазная структура нанокompозитов подтверждена результатами рентгенофазового анализа, свидетельствующими о формировании в полисахаридной матрице наноразмерных кристаллитов гидратированного оксида цинка с параметром элементарной ячейки, близким к таковому для стандартного $\text{NaZn}(\text{OH})_3$. Рис. 4 демонстрирует в интервале углов $2\theta = 28 \div 75^\circ$ наличие аморфного гало арабиногалактана и присутствие нескольких рефлексов, характерных для дифракционной картины структуры гидратированного оксида цинка. Подобная кристаллизация вполне объяснима, поскольку оксид цинка амфотерен - при взаимодействии с растворами щелочей в области pH 12 он образует комплексные три- тетра- и гексагидроксицинкаты.

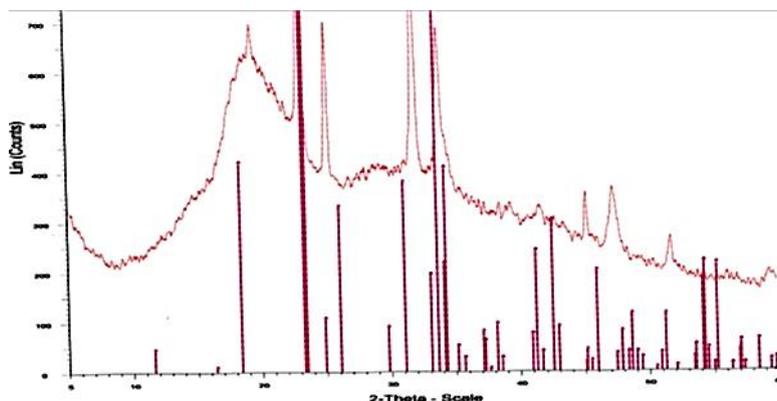


Рис.4 Типичная дифрактограмма нанокompозита ZnO-АГ в матрице арабиногалактана.

Показатель преломления вещества является важным параметром, широко используемым для его характеристики. В основе метода лежит явление рефракции, то есть преломление световых лучей на границе раздела двух различных по своей природе оптических сред. Преломление света оценивается показателем преломления n (величина, равная отношению фазовых скоростей света в вакууме и в данной среде), или рефракцией R и будет характеризовать тонкую структуру вещества при взаимодействии со светом. Показатель преломления n водного раствора НК составил 1.3345, а рассчитанная удельная рефракция R_x 1.4591 нанокompозита оксида цинка оказалась ниже, чем у исходного арабиногалактана (1.4760), как и для других НК оксидов переходных металлов [12]. Измеренная электропроводность образцов, составляющая $3.9 \cdot 10^{-10}$ См/см, увеличена на 15% по сравнению с исходной матрицей.

Таким образом, нами созданы новые агрегативно высокоустойчивые нанокomпозиты, представляющие собой наночастицы оксида цинка, диспергированные в матрице арабиногалактана. Специфика синтеза обеспечивает водорастворимость формирующихся частиц и обуславливает их долговременную стабильность. Найденные зависимости по синтезу нанобиокomпозитов развивают представления о взаимосвязи основных оптических свойств вещества с его наноразмерным состоянием, создают предпосылки для создания общей стратегии направленного синтеза нанокomпозитов переходных металлов с управляемым комплексом свойств на основе природных наностабилизирующих матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта V.46.4.1 государственного задания НИР Иркутского института химии СО РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kahru A., Dubourguier H.C., Blinova I., Ivask A., Kasemets K., Biotests and Biosensors for Ecotoxicology of Metal Oxide Nanoparticles: A Minireview//Sensors, 2008, V. 8 P. 5153-5170.
2. Limbach L.K., Wick P., Manser P., Grass R.N., Bruinink A., Stark W.J., Exposure of engineered nanoparticles to human lung epithelial cells: influence of chemical composition and catalytic activity on oxidative Stress//Environ. Sci. Technol, 2007, V. 41. N 11. P. 4158-4163.
3. Serpone N., Dondi D., Albini A., Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and sun care products//Inorg. Chim. Acta, 2007, V. 360. P. 794–802.
4. Thurn K.T., Brown E.M.B., Wu A., Vogt S., Lai B., Maser J., Paunesku T., Woloschak G.E., Nanoparticles for Applications in Cellular Imaging. // Nanoscale Res. Lett. 2007. V. 2. P. 430-441.
5. Ullah R., Dutta J. Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques//Int. Conf. Emerging Technologies, 2006, P. 353-357.
6. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Издательство «Новая волна». 2002. 540 с.
7. Yu J., Yang J., Liu B., Ma X., Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites//Bioresour. Technol, 2009, 100. P. 2832-2841.
8. Чубенко Е.Б., Шерстнёв А.И., Бондаренко В.П., Пилипенко В.А., Формирование наноструктур из оксида цинка методами химического и электрохимического осаждения// Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, 2016, 1. 95. С. 82-89.
9. Медведева С.А., Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Тюкавкина Н.А., Синтез железо(II, III)содержащих производных арабиногалактана//ЖОХ, 2002, Т. 72. № 9. С. 1569-1573.
10. Александрова Г.П., Медведева С.А., Грищенко Л.А., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А., Способ получения наноразмерных металлических и металлоксидных частиц// Патент RUS 2260500. 2004.
11. Martell A. E., Hancock R.D., Metal Complexes in Aqueous Solutions. Springer Science & Business Media, 2013. 254 с.
12. Александрова Г.П., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А., Особенности рефракции водорастворимых наноразмерных оксидов переходных металлов//V Int. sc. Conf. Nanostructures materials-2016, Минск, 2016, С. 217-220.

**СОЗДАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕДИ С ПЕРСПЕКТИВНОЙ
АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ
CREATION OF COPPER NANOCOMPOSITES WITH PROMISING ANTIMICROBIAL
ACTIVITY**

Александрова Г.П.¹, Сапожников А.Н.², Сухов Б.Г.¹, Трофимов Б.А.¹

Aleksandrova G.P., Sapozhnikov A.N., Sukhov B.G., Trofimov B.A.

¹*Россия, Иркутский институт химии СО РАН, alexa@irioch.irk.ru*

²*Россия, Иркутский институт геохимии СО РАН*

В настоящее время повышенный интерес вызывают полимерные системы на основе экологически безвредных, нетоксичных и биodeградирующих природных полимеров, к которым относятся водорастворимые полисахариды. На их основе получают материалы технического и медицинского назначения, вводя в матрицу производных целлюлозы и других полисахаридов наночастицы различной природы [1, 2]. Интересные возможности получения нанокomпозитов биомедицинского и сельскохозяйственного назначения открываются при введении в полисахариды биологически активных агентов, таких как наночастицы меди, обладающих антимикробной, бактерицидной, фунгицидной и иммуномодулирующей активностью [3]. Следует отметить, что полимер-стабилизированным наночастицам благородных металлов, особенно серебра, уделено в литературе гораздо больше внимания, чем остальным. Практически отсутствуют работы по синтезу и исследованию структуры и свойств медьсодержащих нанокomпозитов на основе водорастворимых полимеров. Подобные наносистемы обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности [4].

Медь является чрезвычайно важным биогенным металлом, поскольку входит в состав разнообразных ферментов, например, фенолазы и гемоцианина, способных переносить кислород подобно гемоглобину, хотя встречается в организмах в небольших количествах. Кроме того, медь необходима в биосинтезе гемоглобина и фосфолипидов, концентрируется она преимущественно в печени. В литературе имеются данные о существовании анемий, зависящих не только от недостатка железа в организме, но и некоторых других элементов, в частности меди. Этими исследованиями установлено, что подобные анемические состояния, как правило, сопровождаются значительными нарушениями в обмене меди, приводящим к истощению запасов этого элемента в организме [5]. Можно считать доказанным, что совместное введение меди и железа при лечении анемий ведет к ускорению восстановления элементов красной крови, а следовательно, ускоряет процесс выздоровления.

Соединения меди занимают второе место после соединений железа в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов. Медь усиливает энергию дыхания при помощи ферментов, влияет на белковый и углеводный обмен. Медное голодание снижает урожай зерна у злаковых растений. Удобрения, содержащие медь, способствуют росту растений на малоплодородных почвах, повышают их устойчивость против засухи и холода [6]. Широко известна антимикробная и антибактериальная активность соединений меди: сульфата меди, хлорокси меди, бордосской жидкости, применяемых в сельском хозяйстве для борьбы с некоторыми грибковыми заболеваниями.

Исследование закономерностей формирования, структуры, функциональных свойств и морфологии нанокomпозитов, получаемых путем образования низкодисперсных наночастиц ионов меди, стабилизированных в растворе полисахаридов, представляет несомненный научный интерес. Вместе с тем результаты этих исследований важны также и в практическом плане для поиска эффективных антимикробных и терапевтических агентов при разработке новых материалов биомедицинского назначения, которые могут с успехом применяться в медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры, морфологии поверхности и физико-химических свойств медь-содержащих нанокompозитов.

Разработанная нами методология синтеза была реализована при поиске и оптимизации экспериментальных условий создания многофункциональных водорастворимых нанокompозитов с металлоксидными наночастицами [7, 8]. Мы получили ряд металлосодержащих производных арабиногалактана с ионами меди. Нанокompозиты (НК) синтезировали путем взаимодействия сульфата меди с полисахаридом арабиногалактаном (АГ) в присутствии щелочи. К раствору АГ в воде при перемешивании добавляли раствор CuSO_4 и 1 н NaOH до pH 12, реакцию вели 40 мин при комнатной температуре. Образовавшийся НК высаживали в 4-х кратный объем спирта, осадок бледно-голубого цвета отфильтровывали и сушили на воздухе. Серия водорастворимых нанобиокompозитов $\text{Cu}/\text{АГ}$ получена с высокими выходами (до 90%). Концентрация меди определена с помощью РЭДСМА (рис. 1) и атомно-абсорбционной спектрометрии, она варьировалась в интервале 1.0-3.2 %.

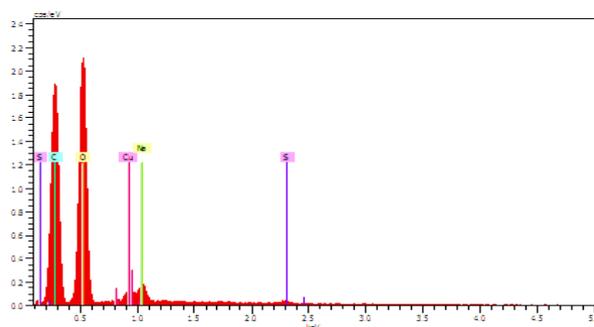


Рис.1 Вид энергодисперсионного рентгеновского спектра НК $\text{Cu}/\text{АГ}$ (2.8% Cu).

Комплексом современных физико-химических методов анализа охарактеризован состав и структура созданных наноматериалов. Ранее проведенные исследования связывания ионов меди в присутствии арабиногалактана показало зависимость этого процесса связывания от величины pH реакционной среды [9]. С повышением pH от 4.8 до 6.5 концентрация свободных ионов меди постепенно уменьшается, а при дальнейшем увеличении pH от 6.5 до 12.5 свободные ионы меди в растворе уже не регистрируются, но и не наблюдается выпадение осадка гидроксида меди. Вероятно, у полимерного ПС АГ величина ред-окс-потенциала недостаточна для восстановления меди до одновалентного состояния (до гидратированной закиси меди) по механизму реакций Фелинга и Тромера. Реакция при взаимодействии 0.1-0.3 ммоль сульфата меди с АГ в сильно щелочной среде останавливается на стадии образование комплекса синего цвета, при этом не происходит выпадения осадка гидроксида двухвалентной меди (хотя pH осаждения гидроксида меди составляет 6.2) очевидно за счет стабилизации высокодисперсного иона меди на наноразмерном уровне. Поэтому можно считать, что в области pH 12 произошло полное связывание ионов меди полимерной матрицей арабиногалактана вследствие проявления межмолекулярного взаимодействия [9].

Свойства углеводов как лигандов объясняют наличием диольных гидроксигрупп, способных в области щелочного pH связывать металлы кислородными атомами с образованием прочных диолатных комплексов. Как показано на мономерных моделях, при координации углеводов ионом меди в координационную сферу металла вовлекается диольная группировка одного углеводного звена. Углеводное звено выступает в качестве бидентатного лиганда, образуя замкнутый пятичленный цикл состава 1:1. Однако при дальнейшем увеличении содержания сульфата меди в реакционной среде (до 0.5 ммоль) выпадает нерастворяющийся осадок гидроксида меди голубого цвета, очевидно вследствие исчерпания

стабилизирующего потенциала АГ, поскольку диольные группы в структуре АГ могут встречаться только в боковой цепи, то их количество невелико. Аналогичный эффект выпадения нерастворимых осадков наблюдали при получении оксидов железа в присутствии АГ при увеличении нагрузки прекурсоров [7].

Электронные спектры НК Cu/АГ представляют собой широкую малоразрешенную полосу с максимумом поглощения в области 237-245 нм, далее плавно ниспадающие в длинноволновую область со вторым менее интенсивным максимумом в видимой области при 670 нм (рис. 3). По положению λ макс 237 нм и интенсивности полосу поглощения в УФ области спектра можно отнести к комплексу с переносом заряда с лиганда АГ на ион Cu(II), а менее интенсивную полосу в видимой области с λ макс 670 нм - к d-d переходу [10].

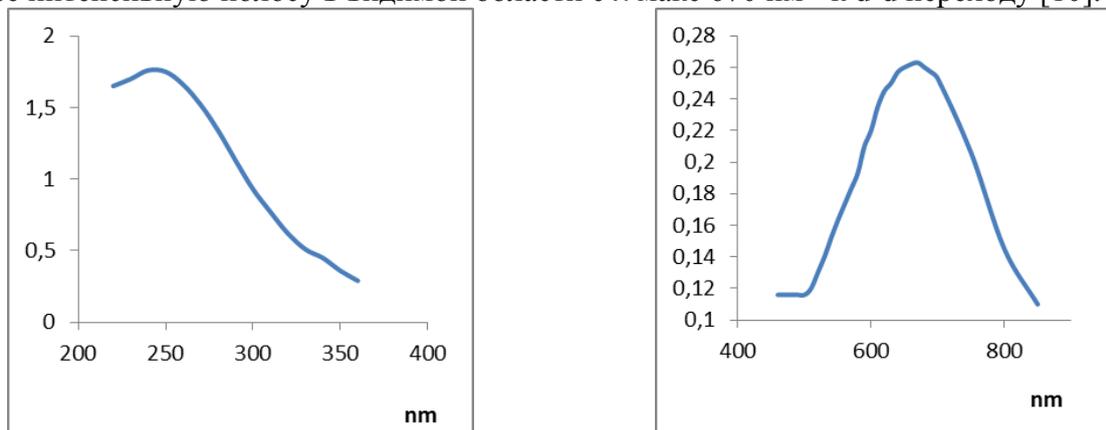


Рис.2 Электронные УФ-vis- спектры НК Cu/АГ с содержанием меди 2.8%.

В ИК-спектрах НК (рис. 4) зафиксированы сигналы, характеризующие органическую матрицу АГ ($\nu/\text{см}^{-1}$: 3450 (ОН), 2900 (CH_3 , CH_2 и CH), 1640 ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ass}}$), 1200-1000 (C-O), 890-770 (β -гликозидная связь). Наиболее чувствительными к структурным особенностям НК являются линии, обусловленные деформационными колебаниями О-Н групп, координированных с металлом (область спектра 1100-1640 см^{-1}), для которых отмечено значительное изменение интенсивности по сравнению с исходным АГ.

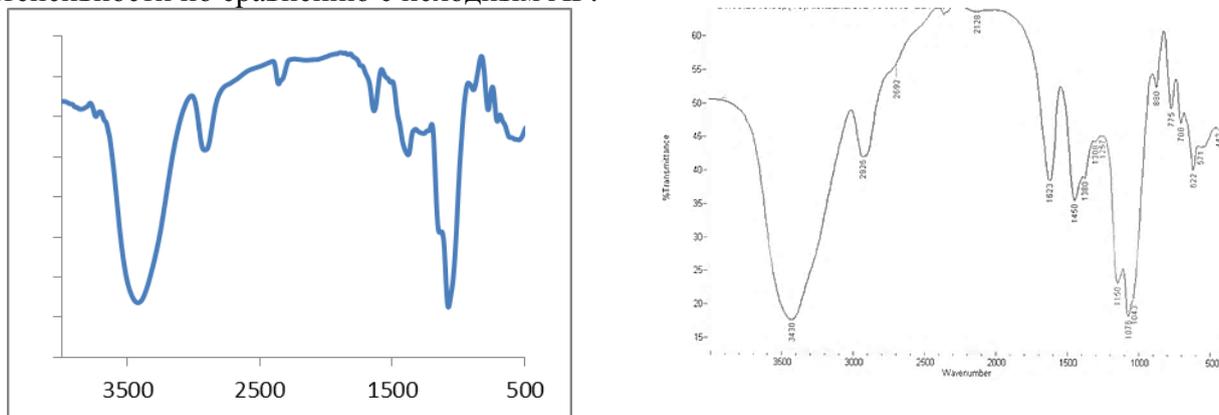


Рис.3 Типичные ИК-спектры АГ и НК меди Cu/АГ в матрице АГ (2.8% Cu).

Методом трансмиссионной электронной микроскопии установлено, что наночастицы имеют сферическую форму и узко-дисперсное распределение со средним размером 7.7 нм (рис. 5 а, б). Морфология поверхности полученных порошкообразных нанокомпозитов продемонстрирована на рис. 5 в. Наиболее типичной микроструктурой изучаемых объектов, окрашенных в бледно-голубой цвет, являются достаточно однородные по размерам гранулы. Наночастицы покрыты слоем макромолекул арабиногалактана, который использовали для стабилизации ионов меди на наноразмерном уровне. Метод рентгенофазового анализа

показал, что в НК Cu/АГ наночастицы находятся в мелкодисперсном состоянии и на рентгенограмме зафиксировано только гало матрицы АГ.

Благодаря своим мембранотропным свойствам, полисахарид арабиногалактан может выполнять роль носителя для направленного транспорта наноразмерных фармакофорных групп НК CuO/АГ в новом морфологическом состоянии, например доставки терапевтического агента к асиалогликопротеиновым рецепторам клеток печени при поражениях системы кроветворения [11].

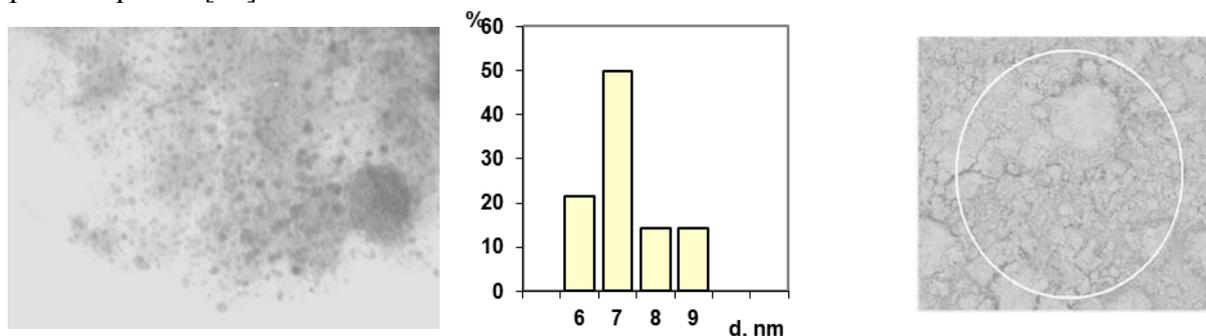


Рис.4 Микрофотография ТЭМ наночастиц меди (а) и гистограмма распределения (б) по размерам наночастиц в НК Cu/АГ (2.8% меди). Морфология поверхности (в) НК.

Таким образом, синтезированы наноконпозиты НК Cu/АГ с наночастицами меди в матрице природного полисахарида арабиногалактана. Охарактеризован состав и структура созданных наноматериалов. Систематически изучены спектральные свойства (УФ, vis, ИК) наноконпозитов меди и их морфология. Показано, что оптические свойства наноконпозитов являются адекватным откликом их внутренней структуры. Методом электронной микроскопии определены размеры НЧ, варьирующиеся в интервале 6-9 нм. Новые нанобиоконпозиты могут найти широкое применение как системы доставки меди в медицине и биологии и в качестве многофункциональных оптических материалов. Созданные новые наноструктурированные медьсодержащие агенты на основе биосовместимого природного полисахарида могут быть использованы для антимикробной обработки растений и как агенты при антианемической терапии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Chang Ch., Zhang L., Cellulose-based hydrogels: Present status and application prospects// Carbohydrate Polymers, 2011, V. 84. 1. P. 40-53.
2. Cong Wang, Xudong Gao, Zhongqin Chen, Yue Chen and Haixia Chen., Preparation, Characterization and Application of Polysaccharide-Based Metallic Nanoparticles: A Review// Polymers, 2017, 9, P. 689-701.
3. Ржеусский С.Э., Авчинникова Е.А., Воробьева С.А., Нанодиагностика и антимикробные свойства наночастиц меди//Вестник фармации, 2014, 3 (65) С. 62-68.
4. Мамонова И.А., Изучение физических свойств и биологической активности наночастиц меди// Российские нанотехнологии, 2013, Т 8. № 5-6. С. 25 -29.
5. Денисова О.Ф., Исследование биологической активности медного хелата при экспериментальной постгеморрагической анемии у белых крыс//Ульяновский медико-биол. журнал, 2014, 34. С.80-84.
6. Минеев В.Г. Агрехимия. М.: Изд-во МГУ, КолосС, 2004. 720 с.
7. Медведева С.А., Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Тюкавкина Н.А., Синтез железо(II, III)содержащих производных арабиногалактана//ЖОХ, 2002, Т. 72. № 9. С. 1569-1573.

8. Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Дубровина В.И., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А., Дизайн оптически активных наноразмерных оксидов переходных металлов с иммунокорректирующими свойствами//Четвертый междисциплинарный форум Новые материалы и перспективные технологии, 2018, Т.2. С.8-12
9. Грищенко Л.А., Александрова Г.П., Медведева С.А., Взаимодействие арабиногалактана с ионами меди(II) в водных растворах//ЖОХ, 2004, Т. 74. № 7. С. 1213-1216.
10. Толмачев В.Н., Луговая З.А., Взаимодействие декстрана с ионами некоторых переходных металлов//Высокомолекулярные соединения, 1976, Т. 18 (А). Вып. 7. С. 548-549.
11. Дубровина В.И., Витязева С.А., Коновалова Ж.А., Юрьева О.В., Старовойтова Т.П., Войткова В.В., Александрова Г.П., Половинкина В.С., Иммуномодулирующее действие металлосодержащих нанокompозитов. Иркутск: Мегатрип, 2017. 77 с.

**АНАЛИЗ СОПРОТИВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ С МАЛОЙ МАГНИТНОЙ ПРИМЕСЬЮ
НА ОСНОВЕ LaB_6 И LuB_{12}
THE RESISTIVITY ANALYSIS IN THE SYSTEMS WITH LOW MAGNETIC IMPURITY
BASED ON LaB_6 AND LuB_{12}**

Анисимов М.А.¹, Азаревич А.Н.^{1,2}, Хорошилов А.Л.^{1,2}, Богач А.В.^{1,3}, Самарин Н.А.¹, Воронов В.В.¹, Левченко А.В.⁴, Филипов В.Б.⁴, Шицевалова Н.Ю.⁴

Anisimov M.A., Azarevich A.N., Horoshilov A.L., Bogach A.V., Samarin N.A., Voronov V.V., Levchenko A.V., Filipov V.B., Shitsevalova N.Yu.

¹ Россия, Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, *anisimov.m.a@gmail.com*

² Россия, Московский физико-технический институт

³ Россия, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

⁴ Украина, Институт проблем материаловедения НАНУ

В настоящей работе представлен анализ температурной зависимости удельного сопротивления серий ($R_xLa_{1-x}B_6$) и ($R_xLu_{1-x}B_{12}$) с малой магнитной примесью замещения $x \approx 0.01$. Полученные данные позволяют корректно учесть фоновые компоненты, включая (i) дебаевскую составляющую от жесткого каркаса из атомов бора ($\Theta_D \approx 1160K$) и (ii) вклад квазилокальной колебательной моды редкоземельного иона ($\Theta_{E1} \approx 154-156K$ и $\Theta_{E2} \approx 320-360K$). Показано, что (iii) низкотемпературный рост удельного сопротивления, зарегистрированный в системах $R_xLa_{1-x}B_6$ ($R=Ce, Pr, Nd, Ho$), связан с переходом к режиму слабой локализации носителей заряда.

In current work we present the analysis of resistivity T -dependence measured for the whole set of $R_xLa_{1-x}B_6$ and $R_xLu_{1-x}B_{12}$ compounds with a constant concentration of magnetic impurity $x=0.01$. The data obtained allow estimating correctly phonon components including (i) the Debye term from rigid boron cage ($\Theta_D \approx 1160K$) and (ii) the contribution from quasilocal vibrational mode ($\Theta_{E1} \approx 154-156K$ and $\Theta_{E2} \approx 320-360K$). It was found that (iii) low-temperature resistivity growth detected in the systems $R_xLa_{1-x}B_6$ ($R=Ce, Pr, Nd, Ho$) is associated with crossover to the regime of weak localization of the charge carriers.

Достигнутый за последнее время прогресс в методике роста высших редкоземельных (РЗ) боридов сделал возможным получение твердых растворов замещения для гексаборидной (RB_6) и додекаборидной (RB_{12}) фазы, в том числе и составов на основе лантана ($R_xLa_{1-x}B_6$) и лютеция ($R_xLu_{1-x}B_{12}$). При этом гексаборид лантана (LaB_6) как и его аналог – додекаборид лютеция (LuB_{12}) используются в качестве реперных систем для оценки параметров магнитного вклада от другого РЗ иона. Как правило, в литературе серии $R_xLa_{1-x}B_6$ и $R_xLu_{1-x}B_{12}$ исследуются

в пределе $x \geq 0.5$, позволяющим получить дополнительную информацию о природе основного магнитного состояния в концентрированных соединениях $R\text{B}_6$ и $R\text{B}_{12}$. В то же время составы с малой концентрацией магнитной примеси оказываются зачастую менее изученными. Среди систем $R_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ основной интерес исследователей привлекли серии с допированием матрицы LaB_6 ионами Ce^{3+} и неодима Nd^{3+} , которые в литературе принято относить к классу соединений с Кондо примесью [1, 2]. Однако, применимость модели Кондо к описанию родительских составов $R\text{B}_6$ до сих пор является объектом дискуссий [3].

В настоящей работе изучено удельное сопротивление $\rho(T)$ твердых растворов замещения $R_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Ho}$) и $R_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$ ($R = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) в режиме изолированной магнитной примеси ($x \leq 0.03$). Монокристаллы высокого качества $R_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ и $R_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$ были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона на оригинальной установке, подробно описанной в [3]. Реальная концентрация магнитной примеси ($x_{\text{real}} \approx 0.007 - 0.032$) определялась по данным микронзондового анализа, полученным на установке JXA 8200 (JEOL, Япония). Резистивные измерения были выполнены четырехконтактным методом в интервале температур 2–900 К в нулевом магнитном поле.

Анализ полученных данных в рамках модели [4, 5], учитывающей слабую связь колебаний редкоземельного иона и жесткого каркаса из атомов бора в $R\text{B}_6$ и $R\text{B}_{12}$, позволил выполнить процедуру разделения вкладов в сопротивление. Показано, что наряду с (i) дебаевской компонентой от жесткого каркаса из атомов бора ($\Theta_D \approx 1160 \text{ K}$) необходимо учитывать (ii) вклад квазилокальной колебательной моды РЗ иона ($\Theta_{E1} \approx 154 - 156 \text{ K}$ и $\Theta_{E2} \approx 320 - 360 \text{ K}$). Для систем $R_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($R = \text{Ce, Pr, Nd, Ho}$) также зарегистрирован низкотемпературный рост удельного сопротивления. (iii) Показано, что в низкотемпературном пределе данные $\rho(T)$ вместо модели Кондо ($\rho \sim -\ln T$) хорошо описываются степенным законом $\rho \sim T^{-\alpha}$ с показателем степени $\alpha(\text{Pr, Nd}) \sim 0.2$, $\alpha(\text{Ho}) \sim 0.36$ и $\alpha(\text{Ce}) \sim 0.5$, отвечающим режиму слабой локализации носителей заряда [6]. Предложен альтернативный кондовскому способ описания систем $R_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ и $R_x\text{Lu}_{1-x}\text{B}_{12}$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Winzer K., Giant Kondo resistivity in $(\text{La, Ce})\text{B}_6$ // Sol. St. Com., 1975, vol. 16 P. 521.
2. Stankiewicz J., Evangelisti M., Fisk Z., Schlottmann P., Gor'kov L.P., Kondo physics in a rare earth ion with well localized 4f electrons // Phys. Rev. Lett., 2012, vol. 108 P. 257201.
3. Friemel G., Li Y., Dukhnenko A.V., Shitsevalova N.Yu., Sluchanko N.E., Ivanov A., Filipov V.B., Keimer B., Inosov D.S., Resonant magnetic exciton mode in the heavy-fermion antiferromagnet CeB_6 // Nat. Commun. 2012, vol. 3. P.830.
4. Mandrus D., Sales B.C., Jin R. Localized vibrational mode analysis of the resistivity and specific heat of LaB_6 // Phys. Rev. B, 2001, vol. 64. P. 012302.
5. Anisimov M., Glushkov V., Bogach A., Demishev S., Samarin N., Gavrilkin S., Mitsen K., Shitsevalova N., Specific heat of $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ // JETP, 2013, vol. 116. № 5. P.760.
6. McMillan W., Scaling theory of the metal-insulator transition in amorphous materials // Phys. Rev. B, 1981, vol. 24 P. 2739.

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{SM}_x\text{LA}_{1-x}\text{B}_6$ THERMAL PROPERTIES OF $\text{SM}_x\text{LA}_{1-x}\text{B}_6$ SOLID SOLUTIONS

Анисимов М.А.¹, Gabáni S.², Pristáš G.², Левченко А.В.³, Филипов В.Б.³, Шицевалова Н.Ю.³, Flachbart К.²

Anisimov M.A., Gabáni S., Pristáš G., Levchenko A.V., Filipov V.B., Shitsevalova N.Yu., Flachbart K.

¹ Россия, Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, anisimov.m.a@gmail.com

² Slovakia, Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences

³ Украина, Институт проблем материаловедения НАНУ

Последние экспериментальные и теоретические исследования позволяют предположить, что SmB_6 является одним из кандидатов в топологические изоляторы. В работе представлен анализ теплоемкости $C(T)$ широкого ряда твердых растворов замещения $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ [$x(\text{La})=0, 0.036, 0.063, 0.130, 0.195, 0.257, 0.318, 0.378, 0.517, 0.644$]. Допирование матрицы SmB_6 ионами La^{3+} сопровождается значительной перенормировкой фононного спектра в ряду $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ от $\Theta_E(\text{SmB}_6)\approx 121.5\div 124\text{K}$ до $\Theta_E(\text{LaB}_6)\approx 150\text{K}$. Выполненный для SmB_6 расчет кривой $C(T)$ в пределе низких температур ($T < T^* \sim 5\text{K}$) позволил оценить концентрацию поверхностных дефектов $n_s \sim 3.5 \cdot 10^{-3} \%$ и определить значение коэффициента Зоммерфельда $\gamma \leq 0.17\text{mJ/mol K}^2$

Modern experimental and theoretical investigations allow to propose SmB_6 as a possible candidate in topological insulators. Here we report the analysis of heat capacity $C(T)$ measurements performed for a wide set of solid solutions $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ [$x(\text{La})=0, 0.036, 0.063, 0.130, 0.195, 0.257, 0.318, 0.378, 0.517, \text{ and } 0.644$]. The doping of SmB_6 matrix by trivalent La^{3+} ions induces a noticeable renormalization of phonon spectra in the set $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ from $\Theta_E(\text{SmB}_6)\approx 121.5\div 124\text{K}$ up to $\Theta_E(\text{LaB}_6)\approx 150\text{K}$. Additional modeling of SmB_6 $C(T)$ curve allows to estimate both the concentration of surface defects $n_s \sim 3.5 \cdot 10^{-3} \%$ and also Sommerfeld coefficient γ which does not exceed 0.17mJ/mol K^2 in the interval $T < T^* \sim 5\text{K}$.

За последние годы в физике конденсированного состояния произошло открытие нового класса материалов – т.н. 3D топологических изоляторов (ТИ). Системы данного класса привлекают внимание исследователей своими необычными физическими свойствами и перспективами применения в области спинтроники. Среди редкоземельных гексаборидов (RB_6) выявлено два возможных кандидата в ТИ – это гексабориды самария (SmB_6) и иттербия (YbB_6). К настоящему времени большинство исследователей относят SmB_6 к классу топологических кондо-изоляторов (ТКИ) [1]. Принято считать, что модель ТКИ наиболее адекватно описывает совокупность низкотемпературных свойств SmB_6 . В работе представлен анализ теплоемкости $C(T)$ для широкого ряда твердых растворов замещения $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ [$x(\text{La})=0, 0.036, 0.063, 0.130, 0.195, 0.257, 0.318, 0.378, 0.517, 0.644$], измеренных в [2]. Обнаружено, что переход метал-изолятор при $x_{\text{MIT}} \sim 0.4$ сопровождается значительной перенормировкой фононного спектра в ряду $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ с температурами Эйнштейна, изменяющимися в интервале от $\Theta_E(\text{SmB}_6)\approx 121.5\div 124\text{K}$ до $\Theta_E(\text{LaB}_6)\approx 150\text{K}$. Полученные данные Θ_E для родительских систем согласуются с результатами [3]-[5]. Напротив, вклад от жесткого каркаса из атомов бора характеризуется постоянным значением температуры Дебая $\Theta_D(\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6)\approx 1160\text{K}$. Расчет дефектной моды, вызванной наличием вакансий (n_{vac}) в подрешетке бора, в рамках парадигмы [4], учитывающей смещение малой доли редкоземельных ионов из centrosymmetricного положения, и, как следствие, формирование в системе двухъямного потенциала, позволил определить значения $n_{\text{vac}}(\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6) \leq 1\%$. Отдельно для стехиометрического SmB_6 проанализирован низкотемпературный ($T < T^* \sim 5\text{K}$) фрагмент кривой $C(T)$, отвечающий области магнитного перехода [6]. Принимая во внимание результаты [6] мы оценили концентрацию поверхностных дефектов $n_s(\text{SmB}_6) \sim 3.5 \cdot 10^{-3} \%$, а также получили ограничение на значение коэффициента Зоммерфельда $\gamma(\text{SmB}_6) \leq 0.17\text{mJ/mol K}^2$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Dzero M., Sun K., Galitski V., Coleman P. Topological Kondo insulators // Phys. Rev. Lett., 2010, vol. 104, P. 106408.

- Orendác M., Gabáni S., Pristáš G., Gažo E., Diko P., Farkašovský P., A. Levchenko, Shitsevalova N., Flachbart K. Isosbestic points in doped SmB_6 as features of universality and property tuning // *Phys Rev B.*, 2017, vol. 96 P. 115101.
- Mandrus D., Sales B.C., Jin R. Localized vibrational mode analysis of the resistivity and specific heat of LaB_6 // *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 64. P. 012302.
- Anisimov M., Glushkov V., Bogach A., Demishev S., Samarin N., Gavrilkin S., Mitsen K., Shitsevalova N., Specific heat of $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ // *ЖЭТФ*, 2013, vol. 116. № 5. P.760.
- Takahashi Y., Ohshima K., Okamura F.P., Otani S., Tanaka T. Crystallographic parameters of atoms in the single crystals of the compounds RB_6 ($\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1999, vol. 68 P. 2304.
- Демишев С.В., Азаревич А.Н., Богач А.В., Гильманов М.И., Филипов В.Б., Шицевалова Н.Ю., Глушков В.В. Магнитные свойства топологического Кондо изолятора SmB_6 : локализованные магнитные моменты и парамагнетизм Паули // *Письма в ЖЭТФ*. 2019, т.109, с.152.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ В ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ
СЕРЕБРА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ХИТОЗАНОМ
USE OF CHEMISTRY OF HIGH ENERGY IN REDUCTION OF SILVER IONS BY
LOW-MOLECULAR CHITOSAN**

Панфёрова Н.В.¹, Антропова И.Г.¹, Безродных Е.А.²
Panferova N.V., Antropova I.G., Bezrodnykh E.A.

¹ *Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
e-mail: jay.friero@gmail.com*

² *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

Синтез наночастиц серебра уже давно используется в самых разных направлениях химии. Самую широкую область применения наночастицы нашли в медицине, благодаря их антибактерицидным, противогрибковым и антисептическим свойствам. Механизм воздействия наночастиц серебра на клетки микробов заключается в поглощении их клеточной оболочкой, после чего в микробе нарушаются некоторые функции, поддерживающие нормальную жизнедеятельность микроорганизма. Интерес получения именно матрицы из серебра и хитозана объясняется их общей способностью препятствовать размножению бактерий, которая может усиливаться при использовании их как единой системы [1].

Химия высоких энергий – перспективное направление, изучающее химические и физико-химические процессы под действием энергии, превышающей тепловую. Источниками нетепловой энергии могут являться ионизирующее излучение, свет, плазма, ультразвук, лазерное воздействие и др. В данной работе исследовали процесс образования наночастиц серебра при восстановлении ионов серебра низкомолекулярным хитозаном при воздействии химии высоких энергий (радиационной химии, фотохимии). При фотолизе происходит более полное распределение излучения по объёму, чем при радиоллизе, в то время как последний имеет гораздо большую проникающую способность.

В работе применяли 1% водный раствор хитозана фирмы ЗАО «Биопрогресс», $M = 12$ кДа, 1 мМ/л водный раствор нитрата серебра, фирмы ОАО «НИИПМ» ГОСТ 1277-75. Растворы были смешаны, восстановление ионов серебра в присутствии хитозана протекало при инициировании фото- и рентгенооблучениями. Облучение растворов проведено в РХТУ

им. Д.И. Менделеева: рентгеновское облучение на рентгеновской трубке 5БХВ6-Мо, мощность поглощённой дозы равна 3 Гр/с по дозиметру Фрикке [3], фотооблучение проведено на лампе ОСЛ-1 №700027 фирмы «Омо», активность осветителя равна $2,6 \cdot 10^{18}$ квант/с. Образцы проанализированы на микроскопе Hitachi HT7700. Съёмку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ.

После фотооблучения водного раствора серебра с хитозаном наблюдали изменение окраски раствора и при дальнейшем облучении выпадение жёлтого осадка. Спектрофотометрически зарегистрировано появление новой полосы в ультрафиолетовой и видимой частях спектра в области 350-800 нм (рис.1(а)). После воздействия 20 мин ($3,1 \cdot 10^{21}$ квантов) отмечено наличие двух максимумов 410 нм и 515 нм (рис. 1(б)), что свидетельствует об образовавшихся в растворе наночастиц нескольких размеров.

Далее интересно указать, что при дальнейшем фотохимическом воздействии на систему в ней зарегистрирован максимум ≈ 415 нм (рис.2), значение оптической плотности при аналитической длине волны увеличивалось от времени фотовоздействия.

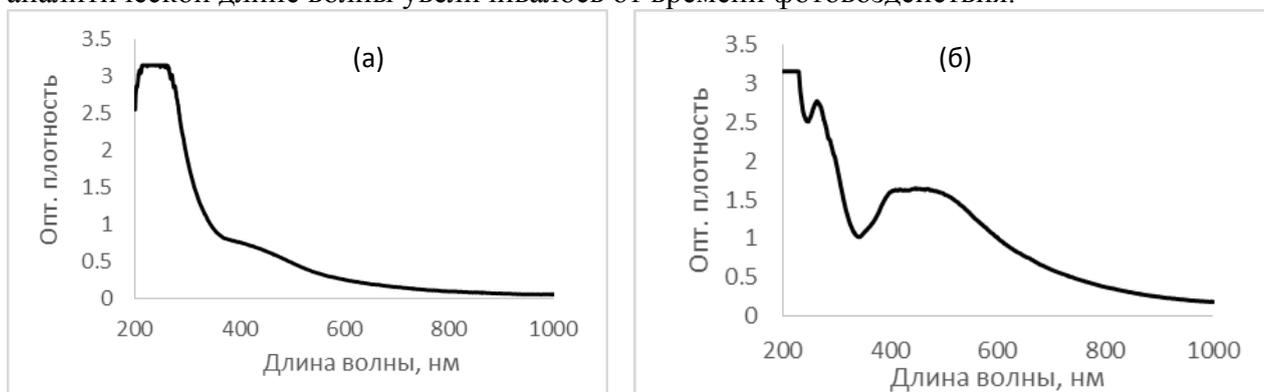


Рис.1 Изменения спектров оптического поглощения аэрированной системы хитозан/вода/Ag⁺ в зависимости от времени фотовоздействия (мин) : (а) – 1 мин, (б) – 20 мин.

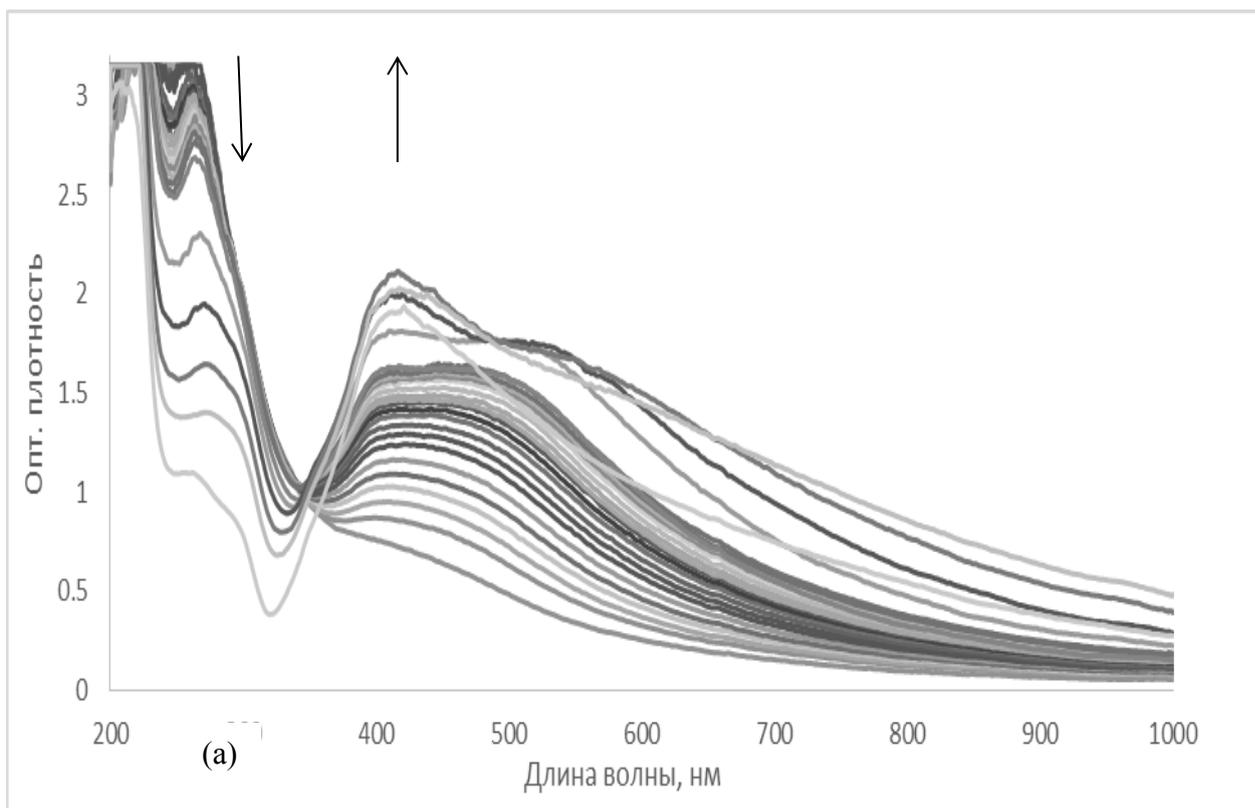


Рис.2 Эволюция спектров оптического поглощения хитозан/вода/ Ag^+ в зависимости от времени фотовоздействия (мин). Активность осветителя $2,6 \cdot 10^{18}$ квант/с.

Полученные осадки были выделены и изучены на приборе Hitachi HT7700. Установлено, что после воздействия рентгенолучей в растворе размер наночастиц серебра варьировался от 20 до 50 нм, (рис. 3(а)), после фотовоздействия - от 30 нм до 66 нм (рис. 3(б)). Можно предположить, что после воздействия рентгенолучей радиационно-химический синтез наночастиц серебра протекает с образованием меньших частиц, чем при фотоблучении.

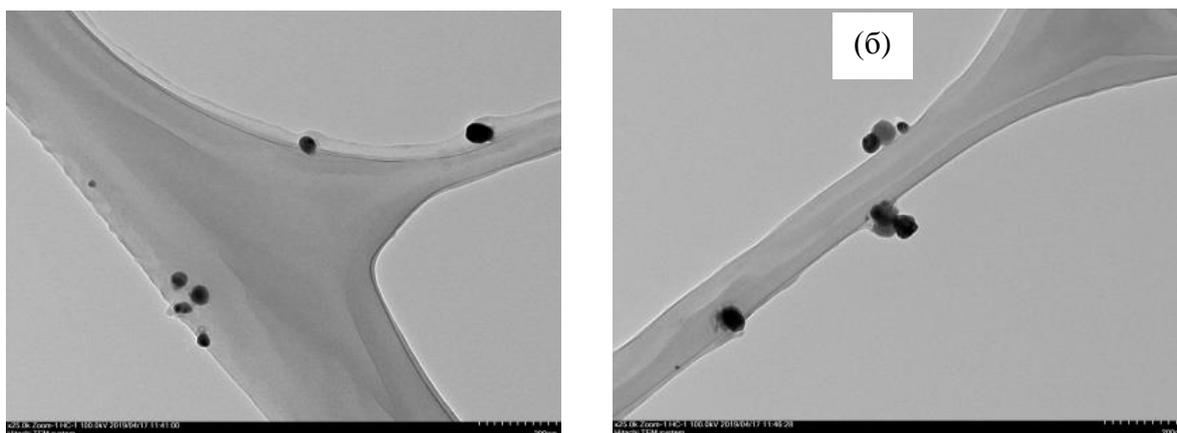


Рис.3 Микрофотография систем хитозан/вода/ Ag^+ в зависимости от вида воздействия: (а) – рентгенооблучение, увеличение 25000 раз, (б) фотоблучение, увеличение 25000 раз.

Использование химии высоких энергий в восстановлении ионов серебра водным раствором низкомолекулярного хитозана является перспективным методом, при котором продукт реакции получается без примесей побочных продуктов. Размер частиц можно контролировать дозой воздействия и видом облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 43-2018.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Вестник казанского технологического университета, 2012. - Т.15. – Вып.14. - С.170-172
2. О.Я. Урюпина, Е.К. Уродкова, Е.С. Жаворонок, В.В. Высоцкий, И.Н. Сенчихин. Синтез монодисперсных наночастиц серебра в растворах хитозана // Коллоидный журнал, 2019. – Т. 81.- № 2. - С. 263–267
3. А.А. Фенин, И.Г. Антропова, С.В. Горностаева. Практикум по радиационной химии / уч.пособ. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗРЯДА, ИНИЦИИРУЕМОГО ИЗЛУЧЕНИЕМ СВЕРХМОЩНОГО ГИРОТРОНА PLASMA-CHEMICAL PROCESSES IN THE MIXTURES OF METALS AND DIELECTRICS UNDER MICROWAVE DISCHARGE INITIATED BY IRRADIATION OF HIGH-POWER GYROTRON

Ахмадуллина Н.С.¹, Скворцова Н.Н.², Степахин В.Д.², Кончекоев Е.М.², Летунов А.А.²,
Каргин Ю.Ф.¹, Коновалов А.А.¹, Шишилов О.Н.³

Akhmadullina N.S., Skvortsova N.N., Obaztsova E.A., Stepakhin V.D., Konchekov E.M., Kargin Yu.F., Konovalov A.A., Shishilov O.N.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49, nakhmadullina@mail.ru

² Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28, mukudori@mail.ru

³ Россия, МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, проспект Вернадского, 86, oshishilov@gmail.com

Плазмохимические методы играют существенную роль в современном материаловедении и применяются для синтеза и последующей обработки множества материалов. Плазмохимические процессы протекают в сильно неравновесных условиях, что позволяет получать фазы уникального состава. Возможно также формирование тонких пленок покрытий на различных поверхностях. Плазма может генерироваться различными способами и разделяется на идеальную и неидеальную, низкотемпературную и высокотемпературную, равновесную и неравновесную. Как правило, для синтеза используется низкотемпературная плазма с температурой, не превышающей 10^4 К. Такая плазма может быть генерирована, в частности, при обработке импульсами мощного микроволнового излучения смесей порошков металл-диэлектрик [1,2,3].

Эксперименты были выполнены на плазмохимическом комплексе МИГ-3. Установка МИГ-3 представляет собой электрон-циклотронную систему нагрева плазмы стелларатора Л-2М с гиротроном 75/0.8 (рабочая частота 75 ГГц, длительность импульсов до 12 мс, мощность до 550 кВт) [2]. Импульс гиротрона (1) посредством системы медных зеркал, образующих

квазиоптический тракт (2), направляется в специально разработанный плазмохимический реактор (3) [3]. Измерение фактической мощности гиротрона осуществляется потоковым калориметром. Параметры прошедшего и отраженного пучков микроволнового излучения измеряются системой микроволновых детекторов, которые также калибруются при помощи потокового калориметра. Образец (4) размещается на кварцевой подложке (5), образуя слой толщиной ~1 мм. Слой слегка уплотняется при помощи кварцевого стекла. При прохождении импульса микроволнового излучения через образец (4) возникает разряд, в результате чего значительная часть частиц поднимается над поверхностью образца, образуется плазма (6) и газовая фаза (7). Развитие плазмохимических процессов контролируется визуально при помощи высокоскоростной Fastec Imaging IN250M512 (8) и низкоскоростной Activecam AC-D1020 (9) камеры, а также трёх оптических спектрометров Ava-Spec (10–12), работающих в диапазоне 250-920 нм. В стандартном эксперименте спектрометры регистрируют 100 спектров с интервалом в 4 мс после прохождения импульса микроволнового излучения. Для сбора продуктов процесса в реактор устанавливается кварцевый цилиндр (13).

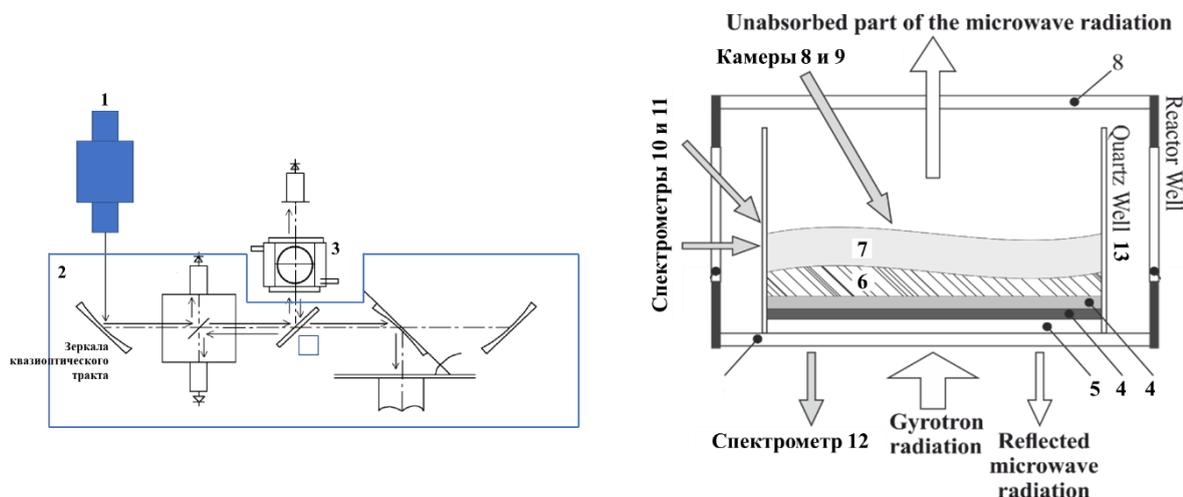


Рис.1 Слева: схема размещения плазмохимического реактора (3) в квазиоптическом тракте (2) гиротрона (1); справа: схема протекания процесса и сбора данных в плазмохимическом реакторе (3).

Ранее было показано, что разряд может быть инициирован в смесях Ti + B, Mo + B, W + B, Mo + W + B, Mo + BN, Ti + KBF₄ и Mg + CB₄ в атмосфере воздуха и азота [1,2,3]. Температура поверхности порошка на стадии пробоя составляет от 2000 до 5000 К, в то время как температура плазменной фазы над его поверхностью достигает 10000 К [3], при этом основными продуктами являются оксиды металлов и бора, бориды металлов и, в некоторых случаях, нитрид бора. Разряд в смесях Al/Al₂O₃ с добавкой меламина C₃H₆N₆ в качестве источника атомарного азота приводил к образованию оксонитридных фаз с относительно низким содержанием азота [4]. В настоящем докладе мы представляем результаты, полученные при исследовании смесей порошков металлического алюминия с органическими веществами (меламин, C₃H₆N₆) и солями (NH₄Cl).

Были изучены смеси Al/меламин с соотношением компонентов 1/1, 2/1 и 3/1 (по молям). Во всех случаях удалось инициировать разряд при минимальной длительности импульса (2 мс), при этом порог по энергии для инициации разряда линейно зависит от объемной доли алюминия в смеси (рис. 2).

Al/меламин	Мощность импульса, кВт	Длина импульса, мс	Энергия (порога), кДж/г смеси
1:1	350	2	0.7
2:1	250	2	0.5
3:1	150	2	0.3

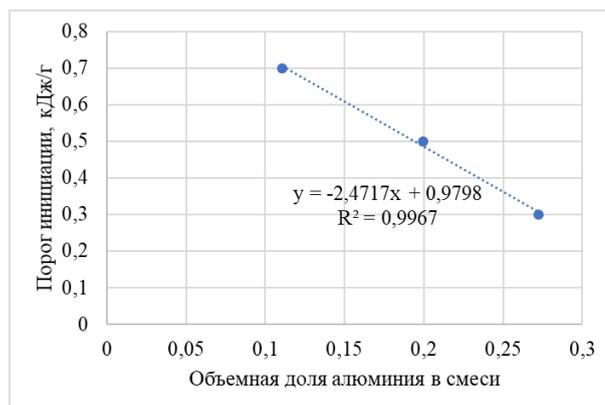


Рис.2 Параметры импульсов, инициирующих разряд в смесях Al/меламин (слева) и зависимость порога по энергии от объемной доли алюминия (справа).

В оптических спектрах, записанных спектрометром 10 над поверхностью порошка, над континуумом наблюдаются отдельные молекулярные полосы. В частности, в диапазоне 492-516 нм фиксируется полоса молекулы C_2 , по которой была определена температура в зоне 7 (рис. 3). Согласно полученным данным, температура газа достигает 3500 К. Рентгенофазовый анализ вещества, напыляющегося на стенки кварцевого цилиндра 13, показал, что он состоит из металлического алюминия и меламина (рис. 3), т.е. исходных компонентов. Потенциальных продуктов их взаимодействия (т.е. нитридных и/или карбидных фаз алюминия) в значимых количествах обнаружить не удалось.

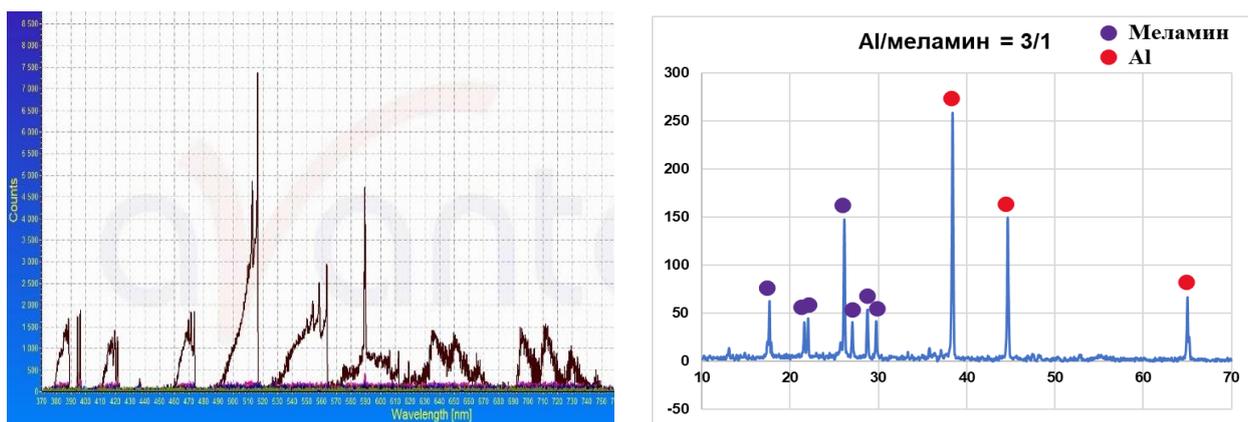


Рис.3 Слева: оптический спектр, зарегистрированный спектрометром 10, в эксперименте со смесью Al/меламин = 3/1 через 4 мс после прохождения импульса; справа: дифрактограмма вещества, осажденного на стенках кварцевого цилиндра 13.

В смесях $Al/Al_2O_3/NH_4Cl$ с соотношением компонентов 1/2/2 и 1/2/4 разряд также инициируется при длительности импульса в 2 мс и мощности до 350 кВт, и пороги инициации в этом случае также не превосходят 1 кДж/г. Рентгенофазовый анализ вещества, напыляющегося на стенки кварцевого цилиндра 13, показывает следовые количества оксонитридных фаз, одна из которых может быть идентифицирована как $Al_{11}O_{15}N$. Ранее аналогичная фаза была обнаружена в продуктах обработки смесей Al/ Al_2O_3 /меламин [4]. В сочетании с отсутствием нитридных фаз среди продуктов обработки смесей Al/меламин это подтверждает предположение, что процесс азотирования (нитридирования) оксида алюминия является существенно предпочтительным в сравнении с потенциальным азотированием металлического алюминия.

Вновь полученные данные ещё раз показывают перспективы использования микроволнового разряда, инициируемого импульсным излучением сверхмощного гиротрона

в смесях порошков металл-диэлектрик, для получения новых материалов, а также демонстрируют возможность использования в качестве порошков диэлектриков органических веществ (меламин) и солей (хлорид аммония), при этом и те, и другие способствуют снижению порога удельной энергии инициации разряда.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (проект № 18-33-01097).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Batanov G.M., Belousov V.I., Bondar' Yu.F. et al. A new MIG-3 gyrotron complex for creation and heating of plasma in the L-2M stellarator and the first experimental results // Plasma Phys. Rep. 2013. V. 39. Is. 13. P. 1088–1095.
2. Batanov G.M., Borzosekov V.D., Golberg D., Iskhakova L.D., Kolik L.V., Konchekov E.M., Kharchev N.K., Letunov A.A., Malakhov D.V., Milovich F.O., Obratsova E.A., Petrov A.E., Ryabikina I.G., Sarkisian K.A., Stepakhin V.D., Skvortsova N.N. Microwave method for synthesis of micro- and nanostructures with controllable composition during gyrotron discharge // J. Nanophoton. 2016. V.10 (1). 012520.
3. Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., Iskhakova L.D., Kharchev N.K., Kolik L.V., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Obratsova E.A., Obratsova E.D., Petrov A.E., Sarkisian K.A., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Vasileva E.A., Zolotukhin A.A. Boron Nitride and Titanium Diboride Synthesis Initiated by Microwave Discharge in Ti-B Powder Mixture in Nitrogen Atmosphere // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2013. V. 8. P. 58–66.
4. Akhmadullina N.S., Skvortova N.N., Obratsova E.A., Stepakhin V.D., Konchekov E.M., Letunov A.A., Konovalov A.A., Kargin Yu.F., Shishilov O.N. Plasma-Chemical Processes under High-Power Gyrotron's discharge in the Mixtures of Metal and Dielectric Powders // Chem. Phys. 2019. V. 516. P. 63–70.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ALON, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ALON'S DOPED WITH RARE-EARTH IONS

Ахмадуллина Н.С.¹, Ищенко А.В.², Ягодин В.В.^{2,3}, Лысенков А.С.¹,
Каргин Ю.Ф.¹, Шульгин Б.В.²

Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., Lysenkov A.S., Kargin Yu.F., Shul'gin B.V.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991,
Москва, Ленинский проспект, 49, nakhmadullina@mail.ru

² Россия, Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, a-v-i@mail.ru

Оксонитрид алюминия $Al_{(64+x)/3}[V_{Al}]_{(8-3x)}O_{(32-x)}N_x$ (ALON) представляет собой фазу твердого раствора в системе Al_2O_3-AlN , характеризующуюся структурным типом шпинели и широкой областью гомогенности. ALON обладает высокими механическими и оптическими свойствами и высокой химической и термической стабильностью [1, 2], благодаря чему часто используется как в качестве самостоятельного материала [3], так и в качестве матрицы для люминофоров. Активирование ионами щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных металлов (РЗМ) алона Al_5O_6N позволяет получать материалы, поглощение и испускание которых охватывает практически всю видимую часть спектра, а также некоторые области ультрафиолетового и инфракрасного диапазона [4]. Кроме того, люминофоры на основе ALON помимо фотолюминесценции активны также в импульсной катодолюминесценции,

рентгенолюминесценции и термостимулированной люминесценции. На протяжении длительного времени нами проводятся систематические исследования оптических свойств ALON, а также SIALONs, активированных ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} , что позволило, в частности, создать на основе ALON, активированного ионами Ce^{3+} , рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения [5].

Для синтеза высокодисперсных однородных порошков ALON, активированного ионами РЗМ, нами был разработан метод, представляющий собой комбинацию золь-гель синтеза и высокотемпературного взаимодействия оксида и нитрида алюминия. Золь-гель синтез используется для получения высокодисперсного аморфного Al_2O_3 , который далее подвергается высокотемпературной обработке с частичной кристаллизацией в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом на стадии получения аморфного оксида алюминия в систему вводится небольшое количество магния, способствующего образованию зародышей шпинели MgAl_2O_4 . Поскольку оксонитрид алюминия $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ также имеет структуру шпинели, то этот приём облегчает формирование кристаллической фазы ALON. Данные электронной микроскопии наглядно подтверждают это (рис. 1).

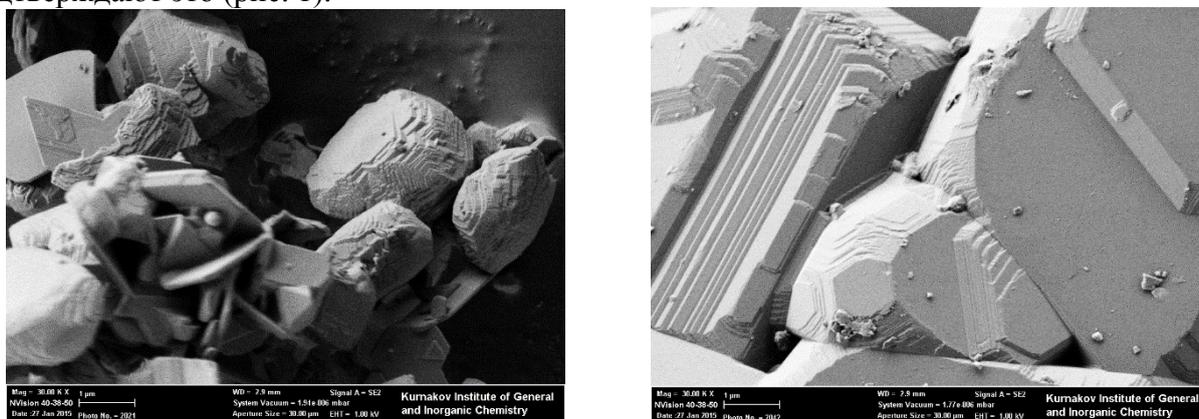


Рис. 1 РЭМ-изображения микрокристаллитов ALON.

Для измерения спектров импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) образцов использовали импульсный ускоритель электронов РАДАН (2 нс, 150 кэВ, 150 А/см²) и монохроматор Shamrock SR-303i с ПЗС-камерой Andor Newton EMCCD 970 (НОЦ Нанотех, УрФУ).

В настоящей работе представлены результаты дальнейшего исследования оптических свойств ALON, активированного одновременно ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} (ALON:Eu,Ce), а также активированного ионами Tb^{3+} (ALON:Tb). Ранее при исследовании ИКЛ образцов ALON:Eu и ALON:Ce, оптимальные концентрации Eu^{2+} и Ce^{3+} были определены на уровне 0.2-0.3 ат. % и 0.02-0.03 ат. %, соответственно. Исходя из этого, соактивирование ионами обоих РЗЭ одновременно при синтезе ALON:Eu,Ce осуществляли согласно схеме, представленной на рис. 2.

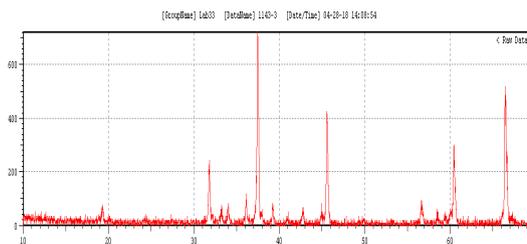
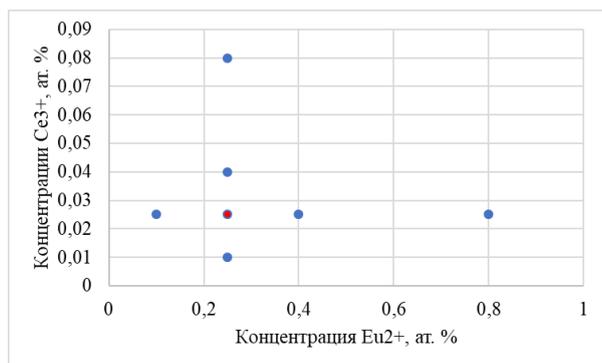


Рис.2 Концентрации Eu^{2+} и Ce^{3+} в образцах ALON:Eu,Ce (слева); рентгенограмма образца $Al_5O_6N:0.25Eu^{2+}:0.025Ce^{3+}$ (справа).

Полученные образцы демонстрируют фазовую однородность (рис.2) и высокую интенсивность свечения (рис.3). В спектрах ИКЛ всех образцов наблюдаются широкая полоса с максимумом около 405 нм, представляющая собой суперпозицию полос, относящихся к $d \rightarrow f$ переходам в ионах Eu^{2+} и Ce^{3+} . Отметим, что положение максимума фактически не зависит от концентраций обоих ионов – меняется лишь общая интенсивность свечения. Анализ интенсивностей показывает, что наибольшая интенсивность ИКЛ достигается при концентрации Eu^{2+} в 0.25 ат. % и Ce^{2+} в 0.04 ат. %. Показано, что при одновременной активации алона ионами Eu^{2+} и Ce^{2+} , ионы европия оказывают тушащее действие на люминесценцию.

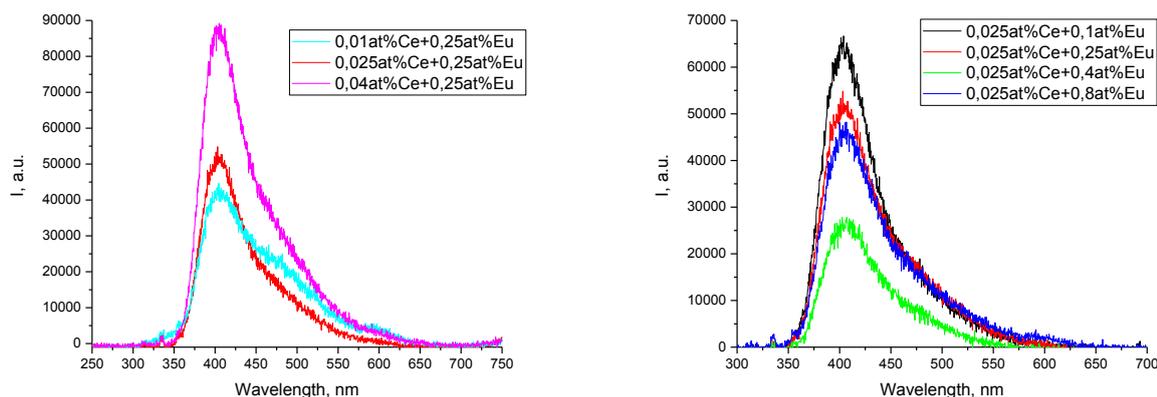


Рис.3 Спектры ИКЛ образцов ALON:Eu,Ce: при постоянной концентрации Eu^{2+} – слева, при постоянной концентрации Ce^{3+} – справа.

Активирование ALON ионами Tb^{3+} осуществляли в диапазоне концентраций от 0.025 до 0.5 ат. %. Согласно данным рентгенофазового анализа во всех образцах основной фазой является γ -алон (рис.4). При повышении концентрации Tb^{3+} наблюдается появление небольших количеств фазы алюмината тербия (появление примесных фаз алюминатов РЗЭ отмечается исследователями во всех системах алон-РЗЭ и также фиксировался нами ранее при изучении образцов ALON, активированного ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} , при достижении концентрации допирующего иона в 0.4-0.5 ат. %). В спектрах люминесценции ALON:Tb как правило наблюдаются характерные узкие полосы с максимумами в диапазоне 380-620 нм, соответствующие внутрицентровым $4f \rightarrow 4f$ переходам в ионах Tb^{3+} . Наиболее яркая полоса для Tb^{3+} с максимумом около 540 нм соответствует переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. При низких концентрациях ионов Tb^{3+} в спектрах проявляются 3 широких полосы с максимумами при 320, 390 и 595 нм, которые можно отнести к свечению собственных дефектов в матрице ALON. При достижении концентрации тербия в 0.1 ат. % интенсивность этих полос существенно снижается.

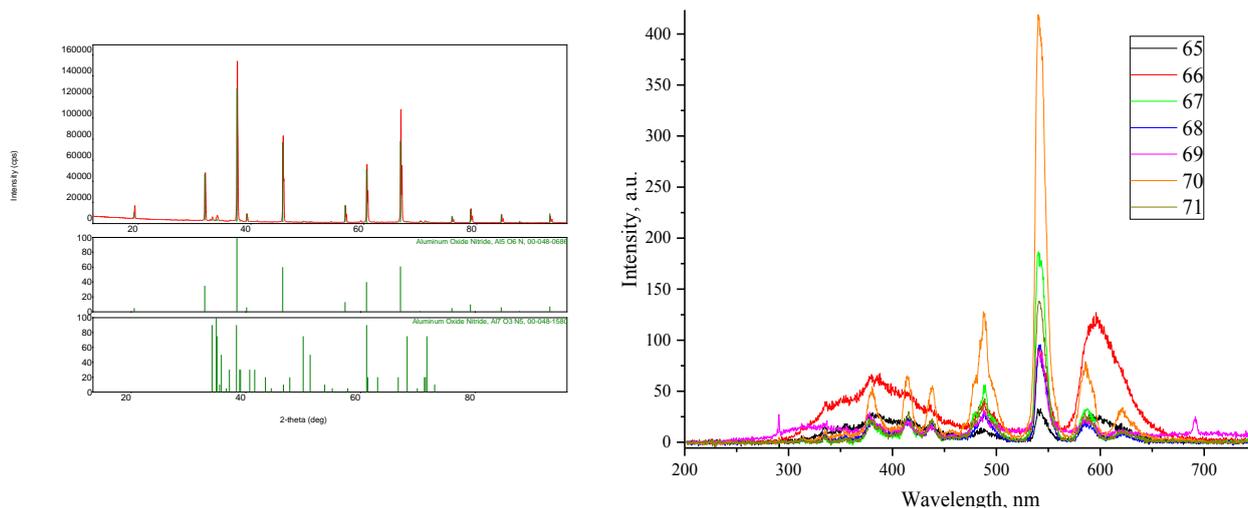


Рис.4 Рентгенограмма образца $Al_5O_6N:0.01Tb^{3+}$ (слева); спектры ИКЛ образцов алона, активированного ионами Tb^{3+} (справа).

Максимальная интенсивность свечения образцов ALON:Tb достигается при концентрации активатора в 0.4 ат. %, дальнейшее повышение концентрации приводит к снижению интенсивности люминесценции, вследствие концентрационного тушения. Каждый ион в зависимости от матрицы характеризуется собственным порогом концентрационного тушения, как правило, он не превышает 1 ат. %. В дальнейшем планируется исследование оптических свойств алона с двойной активацией ионами Tb^{3+}/Eu^{2+} и Tb^{3+}/Ce^{3+} .

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (проект № 17-03-00630).

Работа частично выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.A03.21.0006.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Swab J.J., LaSalvia J.C., Gilde G.A., Patel P.J., Motyka M.J. Transparent armor ceramics: AlON and spinel // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1999. Vol. 20. P. 79–84.
2. Maguire E.A., Rawson J.K., Tustison R.W. Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion // *Proc. SPIE.* 1994. Vol. 2286. P. 26-32.
3. McCauley J.W., Patel P. ALON: A brief history of its emergence and evolution // *J. Europ. Cer. Soc.* 2009. V. 29. P. 223–236.
4. Wang Y., Xie X., Qi J., Wang S., Wei N., Lu Z., Chen X., Lu T. Bifunctional behavior of Er^{3+} ions as the sintering additive and the fluorescent agent in Er^{3+} single doped γ -AlON transparent ceramics // *J. Luminesc.* 2016. V. 175. P. 203–206.
5. Патент РФ № 0002656022, 30.05.2018. Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения / Ягодин В.В., Ищенко А.В., Шульгин Б.В., Гилязетдинова Г.Ф., Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Солнцев К.А.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОСЛОЯ ХАЛЬКОГЕНИДА ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА: $Cr_2Ge_2Te_6$ MAGNETIC PROPERTIES OF TRANSITION METAL CHALCOGENIDE MONOLAYER: $Cr_2Ge_2Te_6$

Баранова М.С., Гводовский Д.Ч, Стемицкий В.Р.
Baranova M.C., Hvazdouski D.Ch, Stempitsky V.R.

В соответствии с теоремой Мермина-Вагнера в материалах с двумерной решеткой спинов магнитный порядок не устанавливается из-за термических флуктуаций. Однако, математический вывод теоремы не принимает во внимание наличие магнитной анизотропии, поэтому существование низкоразмерных ферромагнитных полупроводников является возможным.

Слоистые халькогениды переходных металлов рассматриваются как перспективный класс ферромагнитных наноразмерных материалов. Ферромагнетизм в нескольких слоях $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ наблюдался экспериментально [1]. В [2] экспериментально наблюдался двумерный магнитный порядок в плоскости слоя объемного кристалла. Разбавленные магнитные полупроводники, другой класс магнитных материалов, обладает некоторыми недостатками по сравнению со слоистыми халькогенидами переходных металлов, а именно низкая растворимость, неконтролируемые дефекты, малая спиновая поляризация. Существенным является проявление собственного ферромагнетизма $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, что обеспечивает установление дальнего магнитного порядка.

Объемный кристалл $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ является слоистым материалом с слабыми межслоевыми Ван-дер-Ваальсовыми связями. Это позволяет синтезировать квазидвумерные геометрические структуры, что является существенным преимуществом материала [3].

В данной работе представлены результаты изучения ферромагнетизма в двумерной структуре $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. Используя данные квантово-механического моделирования исследован механизм возникновения ферромагнитного дальнего порядка.

Энергетические параметры системы могут быть получены, используя методы в рамках первопринципных расчетов. Величина обменного интеграла, в свою очередь, извлекается с использованием модельного Гамильтониана и значения полной энергии системы. Широкоиспользуемая модель магнетизма в физике твердого тела – модель Гейзенберга, в которой магнитное взаимодействие отображено через локальные спиновые моменты. Результирующий классический Гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \sum J_{ij} S_i S_j, (1)$$

где J_{ij} это интеграл обменного взаимодействия между i и j ионами и S_i это оператор спина $i(j)$.

Для нахождения гейзенберговского обменного параметра использовался подход при котором находилась разница энергий различных магнитных состояний. В рамках данного подхода полная энергия $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ферромагнитного (FM) и нескольких конфигураций антиферромагнитных состояний рассчитывались в базисе первопринципного метода теории функционала плотности (ТФП), который учитывает все типы обменного взаимодействия, а также зависимость обменного интеграла от расстояния и угла между атомами.

Электронные волновые функции учитывались с помощью базисного набора проекционных присоединенных волн. Из-за особенностей реализации квантово-механических расчетов в программном комплексе (трансляции ячеек) в суперячейках был создан вакуумный слой толщиной 15 Å вдоль кристаллографического направления z . Значение энергии обрезания составляло 360 эВ.

Оптимизация геометрии исследуемых структур считалась достигнутой, когда изменение энергии между двумя шагами составляло менее 10^{-6} эВ. Статические самосогласованные расчеты выполнялись с привлечением метода тетраэдра и поправок Блоха. Интегрирование в импульсном пространстве осуществлялось по сетке k -точек $4 \times 4 \times 1$. Используемые конфигурации валентных электронных оболочек для хрома, германия и теллура были

выбраны $[\text{Ar}]3d^54s^1$, $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$ и $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$ соответственно.

В рамках квантово-механического моделирования проведены расчеты и получены результаты характеризующие структурные и электронные свойства объемного слоистого кристалла $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$. В таблице 1 представлены полученные параметры элементарной ячейки.

Таблица 1. Физические параметры $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

	a, Å	c, Å	V, nm ³	d, Å	m _{Cr} , μВ
Расч.	6,89	19,96	0,82	3,26	3,14
Ист [4].	6,82	20,37	-	-	3,77

Полученные значения структурных характеристик находятся в хорошем согласии с результатами в [4].

Расчеты основного электронного состояния и зонной структуры указывает на то, что изучаемый материал является непрямозонным полупроводником с запрещенной зоной 0,7 эВ. Данные значения получены при коэффициенте Хаббарда 3 эВ для *d*-электронов хрома. Расчеты также проводились и для случая, когда коэффициент хаббарда не учитывался, однако запрещенная зона в таком случае имело существенно низкое значения, что связано с неадекватным учетом в ТФП обменно-корреляционной энергии.

Как было отмечено выше $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ является слоистым материалом, особенностями которого является большое межслоевое расстояние, что может привести к отсутствию обменного взаимодействия между плоскостями, таким образом формируя двумерную магнитную структуру, где обменное взаимодействие осуществляется только по двум направлениям. Для подтверждения формирования двумерной магнитной структуры при любом количестве слоев, то есть отсутствия магнитного взаимодействия между слоями, были выполнены расчеты магнитных свойств для структур, состоящих из 1-4 слоев и проведено сравнение с объемным материалом. Установлено, что эффективный магнитный момент с количеством слоев не изменяется. Это подтверждает тот факт, что обменного взаимодействия между слоями нет. Дальнейшие результаты выполнялись только для структур с одним слоем.

В работе использовался метод суперячеек, с помощью которого моделировались различные типы магнитного упорядочения. Каждая суперячейка создавалась путем увеличения вектора примитивной ячейки, таким образом, что суперячейки содержали в своем составе $2 \times 2 \times 1$ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ примитивных ячеек.

Считалось, что магнитное взаимодействие осуществлялось только между атомами Cr посредством различных обменных механизмов (прямой и косвенный обмен). Расчет интеграла обменного взаимодействия осуществлялся между двумя ближайшими атомами Cr (J_1), вторыми (J_2) по отдаленности и третьими (J_3). На рисунке 1 изображены расположения атомов переходного металла в структуре кристалла $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$.

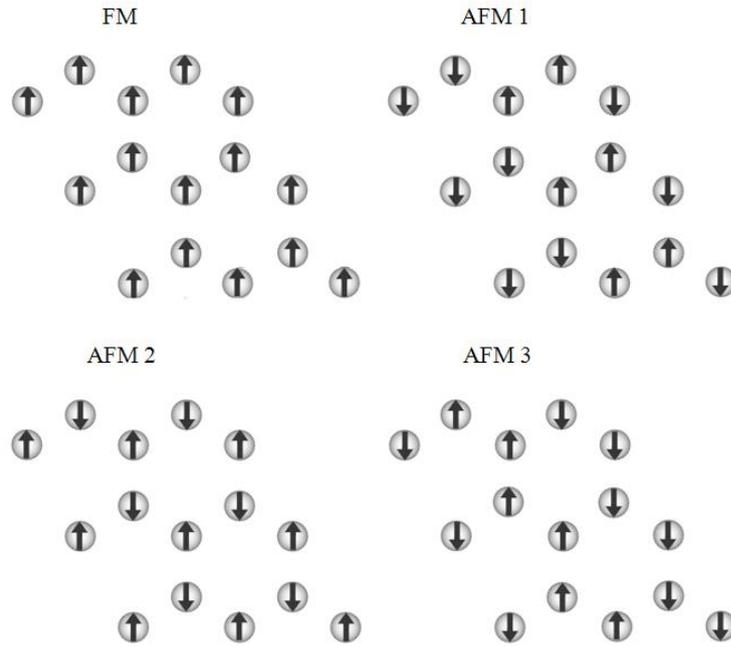


Рис.1 Направления локального магнитного момента атомов хрома в монослое $Cr_2Ge_2Te_6$.

Стрелками отмечены направления суммарного спина. Конфигурация магнитного упорядочения задавалась путем установки локального магнитного момента для каждого атома Cr. Знак магнитного момента атома соответствует направлению намагниченности, которая позволяет создавать структуры с различными антиферромагнитными и ферромагнитными конфигурациями.

Соответствующие значения полной энергии систем находящихся в ферромагнитном и антиферромагнитном состояниях в рамках модели Гейзенберга:

$$E_{AFM1} = E_0 + S_2 (-J_1 - J_2 + J_3), \quad (2)$$

$$E_{AFM3} = E_0 + S_2 (J_1 - J_2 - J_3), \quad (3)$$

$$E_{AFM2} = E_0 + S_2 (-3 \cdot J_1 + 3 \cdot J_2 - J_3), \quad (4)$$

$$E_{FM} = E_0 + S_2 (3 \cdot J_1 + 3 \cdot J_2 + J_3). \quad (5)$$

Значения полной энергии системы состоит из суммы E_0 и энергетического вклада всех обменных взаимодействий в суперячейке в соответствии с моделью Гейзенберга ($S=3$ для атомов Cr).

В этом случае обменный интеграл определяется через разницу энергий различных магнитных конфигураций:

$$J_1 = (-E_{AFM2} + E_{AFM3} + E_{FM} - E_{AFM1})/288, \quad (6)$$

$$J_2 = (E_{AFM2} - E_{AFM3})/288 + J_1/2, \quad (7)$$

$$J_3 = (E_{AFM3} - E_{AFM1})/216 - J_1/3. \quad (8)$$

Полученные обменные интегралы представлены в таблице 2:

Таблица 2. Физические параметры $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$

Коэффициент Хаббарда, эВ	J_1 , мЭВ	J_2 , мЭВ	J_3 , мЭВ
U=0	-1,84	$6,75 \cdot 10^{-5}$	1,97
U=3	-2,35	$-2,89 \cdot 10^{-6}$	0,15
U=5	-1,73	$1,3 \cdot 10^{-6}$	-0,26

Расчеты выполнялись при температуре абсолютного нуля. Получены значения обменного интеграла для коэффициентов Хаббарда 0, 3 и 5 эВ. В случае, когда коэффициент Хаббарда не учитывался, по результатам моделирования можно наблюдать ферромагнитное обменное взаимодействие между ближайшими соседями хрома и антиферромагнитное того же порядка между третьими соседями. Для 3 и 5 эВ значения обменного интеграла носят одинаковый характер. В соответствии с результатами анализа зонных расчетов объемного кристалла наиболее достоверными приняты результаты моделирования при U=3 эВ. В этом случае обменный интеграл, характеризующий одноименное взаимодействие, между ближайшими соседями, составил -2,35 мЭВ, что говорит о сильном ферромагнитном порядке в плоскости. Эффективный магнитный момент атома хрома составил 3,14 μ_B . Между p -состояниями халькогена и d -состояниями переходного металла наблюдается сильная гибридизация, что служит причиной возникновения косвенного обмена в плоскости слоя $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Cheng Gong, Lin Li, Zhenglu Li., Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals // Nature, 2017, v. 546, p. 265-269
2. Y Sun, R. C. Xiao, G. T. Lin R. R. Zhang, Effects of hydrostatic pressure on spin-lattice coupling in two-dimensional ferromagnetic $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ // Appl. Phys. Lett., 2018, v. 112, p. 072409
3. Xingxing Li, CrXTe_3 (X= Si, Ge) nanosheets: two dimensional intrinsic ferromagnetic semiconductors // J.Mater. Chem., 2014, v. 2, p. 7071-7076
4. V. Carteaux, G. Ouvrard, J. C. Grenier, Magnetic structure of the new layered ferromagnetic chromium hexatellurosilicate $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_6$ // J.Magn. Magn. Mater., 1991, v. 94, p.127.

ГРАФЕНОВЫЕ ЧЕРНИЛА ПРОИЗВОДСТВА ООО «ГРАФЕНОКС»: СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ GRAPHENE INK PRODUCED BY GRAPHENOX LLC: PROPERTIES AND POSSIBLE APPLICATIONS

Баскаков С.А.^{1,2}, Баскакова Ю.В.,^{3,2} Шульга Н.Ю.,^{1,4} Прохорова А.Е.,^{1,3} Шульга Ю.М.
Baskakov S. A., Baskakova Yu. V., Shulga N. Yu., Prokhorova A. E., Shulga Yu. M.

¹ Россия, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, baskakov@icp.ac.ru

² Россия, Общество с ограниченной ответственностью «ГРАФЕНОКС»,
graphenox@gmail.com

³ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

⁴ Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ

По некоторым оценкам, в ближайшие 20 лет рынок гибкой электроники превысит 300 млрд долларов. Очевидно, что гибкая электроника будет играть важную роль в решении ключевых задач развития электронных устройств и систем в ближайшие десятилетия. Одной из основных проблем гибкой электроники является разработка подходящих чернил, которые

могут быть нанесены с использованием методов струйной, трафаретной, флексографической или глубокой печати, обеспечивая при этом требуемые электрические и механические характеристики. Отработка технологий нанесения графена из чернил на тонкие субстраты открывает широкие возможности по созданию тонкослойных электродов суперконденсаторов, которые в качестве миниатюрного источника энергии привлекают большое внимание разработчиков. Такие источники питания будут пригодны для переносной электроники, миниатюрных приборов и «умного» текстиля. Поэтому, разработка и оптимизация технологии массового производства графеновых чернил имеет высокую актуальность для развития гибкой электроники и портативных источников тока, т.к. высокая себестоимость таких материалов на данный момент является сдерживающим фактором для развития этих направлений.

В данной работе описаны свойства производимых ООО «ГРАФЕНОКС» графеновых чернил на органической основе **GE30**, а так же представлены некоторые возможные применения такого материала.

На рисунке 1 представлены образцы графеновых чернил GE30. Чернила GE30 представляют собой гомогенную суспензию графеновых чешуек субмикронного размера в этиловом спирте. Средний размер графеновых частиц находится в пределах 250-350 нм. Концентрация графеновых частиц составляет 15 г/л. Для стабилизации частиц графена чернила GE30 содержат полимерное связующее (до 10 вес.% от содержания графеновой компоненты).

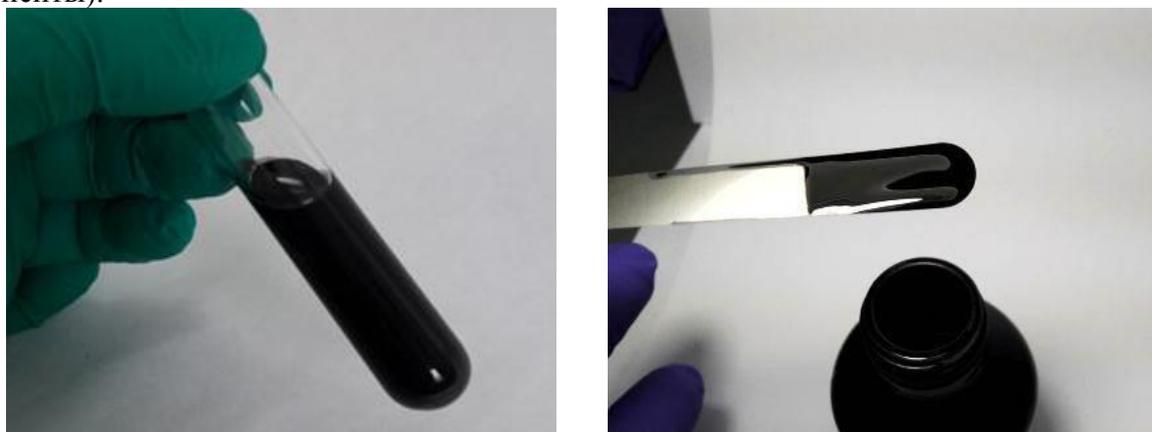


Рис.1 Образцы графеновых чернил GE30.

На рисунке 2 можно видеть СЭМ-изображения графеновых частиц, входящих в состав чернил GE30 а так же микроскопические изображения поверхности слоя графеновых чернил, полученных на основе соответствующих графеновых материалов.

Графеновые частицы

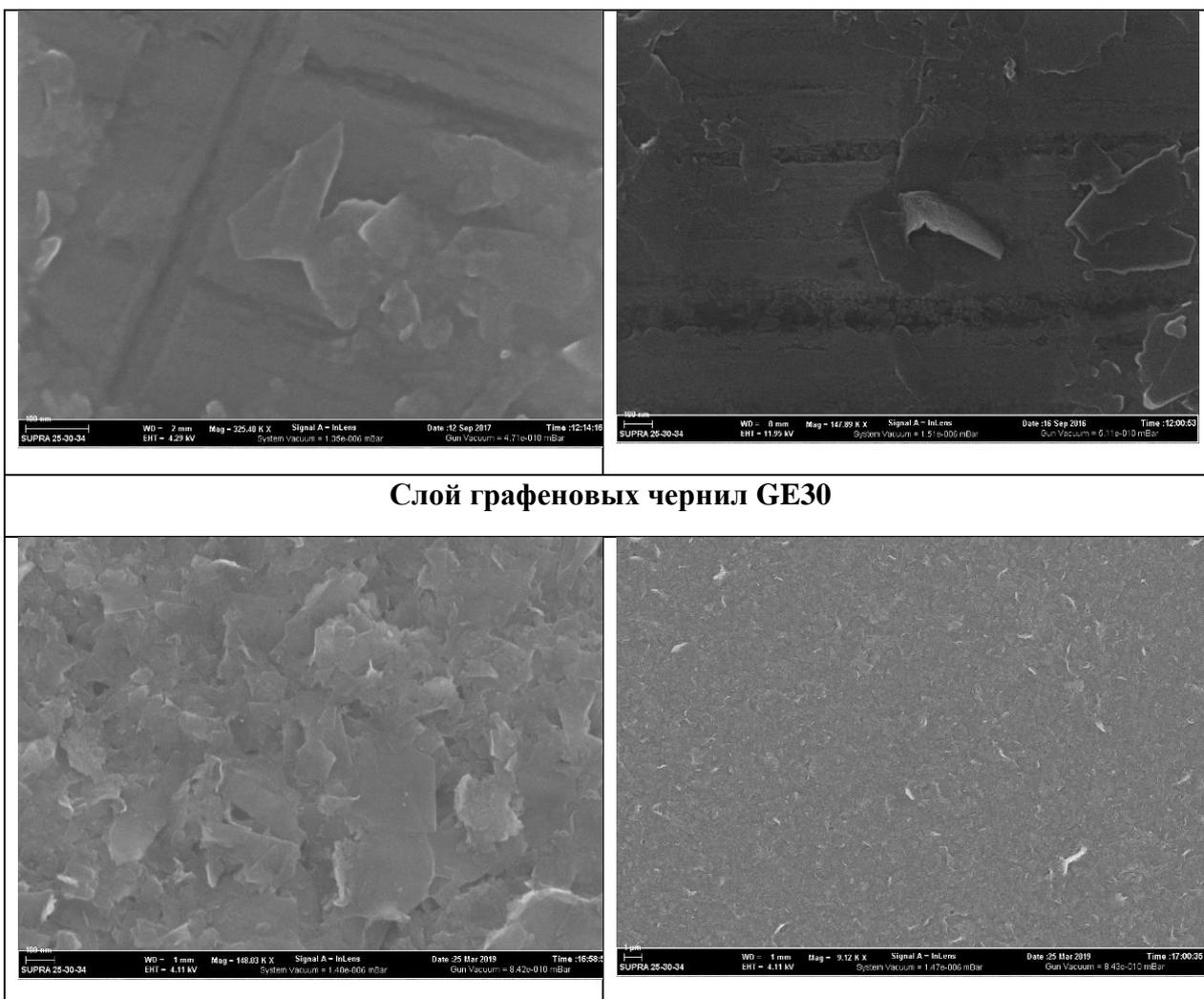


Рис.2 СЭМ-изображения и графеновых частиц, а так же сухого слоя графеновых чернил GE30 (материал подложки - Si/SiO₂, способ нанесения чернил - погружение).

Микроскопический анализ графеновых частиц показал, что они представляют собой плоские структуры с неровными краями и размерами, не превышающими 1 мкм. Средний размер графеновых частиц оценен нами в 250-350 нм.

Для оценки дефектности графеновых частиц часто применяют метод спектроскопии комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия). На рис. 3 показаны спектры комбинационного рассеяния графеновых чернил GE30. Полученные КР-спектры отчетливо проявляют сигнатуры графитовых слоев, то есть G и 2D полосы. В то время как пик G связан с относительным движением sp^2 атомов углерода и указывает на присутствие графена, пик D обусловлен дыхательной модой и требует дефектов для его проявления (эффект двойного резонанса) [1-3]. 2D пик является вторым порядком пика D и всегда виден даже в отсутствие пика D [3]. Известно, что отношение интенсивностей $I(D)/I(G)$ возрастает с ростом количества дефектов в структуре графена [4]. В нашем случае, ввиду низкого размера графеновых частиц, количество дефектов достаточно велико.

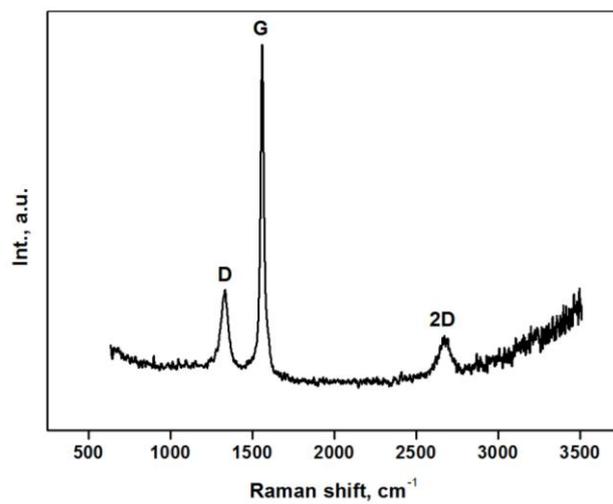
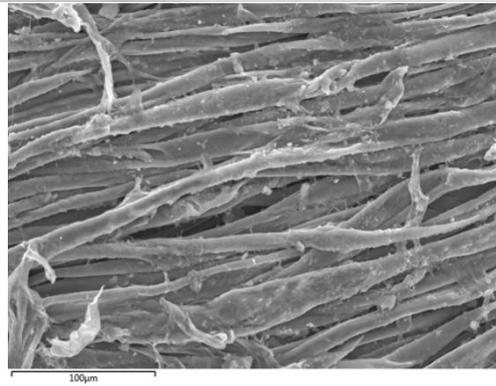
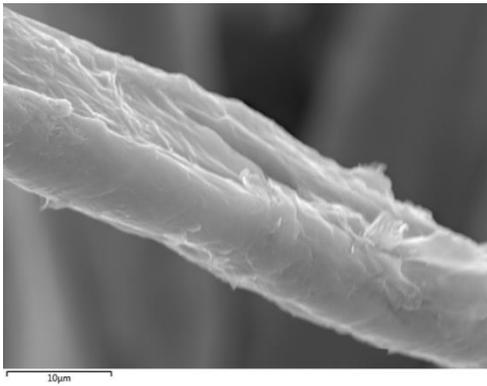


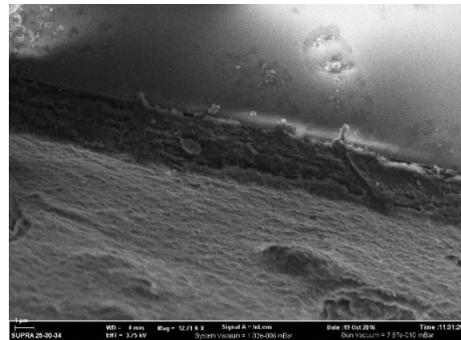
Рис.3 Рамановские спектры слоя чернил GE30.

Полученные чернила хорошо наносятся на многие материалы: металлы, ткани, полимеры. На рис.11. приведены оптические и микрофотографии различных субстратов, покрытых полученными чернилами на основе Г-МЭ.

Хлопок



Сталь



Углеткань

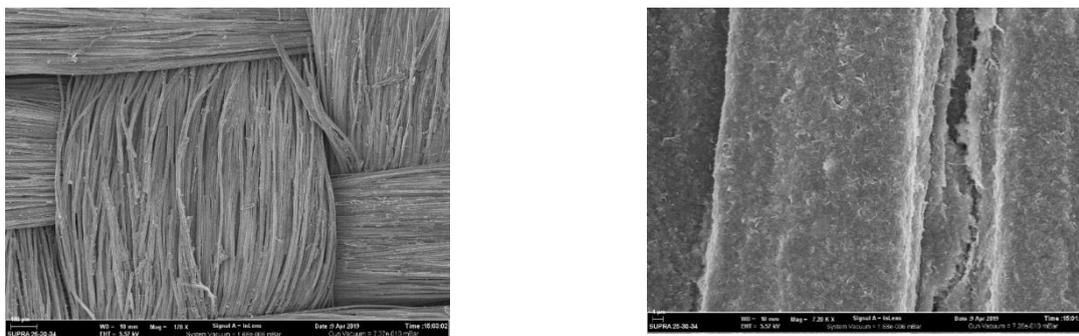


Рис.4 Оптические и микрофотографии различных субстратов с нанесенными на них графеновыми чернилами Г-МЭ.

Глобальный спрос на высокопроизводительные и экологически чистые системы накопления энергии ведет к интенсивным исследованиям новых и передовых электродных материалов, которые способны удовлетворить быстрорастущий мировой рынок в различных областях применения. 2D графеновые материалы являются одними из наиболее многообещающих кандидатов для приложений накопления энергии следующего поколения, особенно суперконденсаторов (СК) [5-7], благодаря своим исключительным свойствам, таким как максимальная теоретическая удельная площадь поверхности ($2600 \text{ м}^2/\text{г}$), высокая подвижность электрических зарядов ($230000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$), теплопроводность ($3000 \text{ Вт} / \text{м}\cdot\text{К}$) и максимальная прочность (130 ГПа). В данной части работы были изучены электрохимические свойства прототипа симметричного суперконденсатора, где в качестве электродного материала были использованы чернила на основе чернил GE30. На рис.5А представлена схема образца суперконденсатора. Электродом в нашем случае служила углеткань, а графеновые частицы наносились пропиткой углеткани в чернилах с последующей сушкой. Между двумя электродами помещали пористый полипропиленовый сепаратор для предотвращения их замыкания. Сепаратор и электрод перед сборкой пропитывались электролитом - 1M раствором LiClO_4 в смеси органических растворителей.

Были получены циклические вольтамперные зависимости для чистой углеткани и углеткани, пропитанной чернилами на основе GE30 при скорости развертки потенциала $20 \text{ мВ}/\text{с}$. Из рисунка видно, что площадь внутри кривой существенно увеличивается при нанесении графеновых частиц на углеткань. Углеткань имеет свою собственную емкость, оцененную в $0,133 \text{ Ф}/\text{г}$. ЦВА-кривая имеет квазипрямоугольную форму, характерную для углеродных материалов, имеющих в основном двойнослойную емкость. Были проведены испытания прототипа СК в режиме циклирования заряд/разряд при постоянном токе. Заряд-разрядные кривые (рис. 5В) имеют форму равнобедренного треугольника, характерную так же для двойнослойной емкости. На основании результатов рассчитана удельная электрическая емкость углеткани и композита углеткань/GE30.

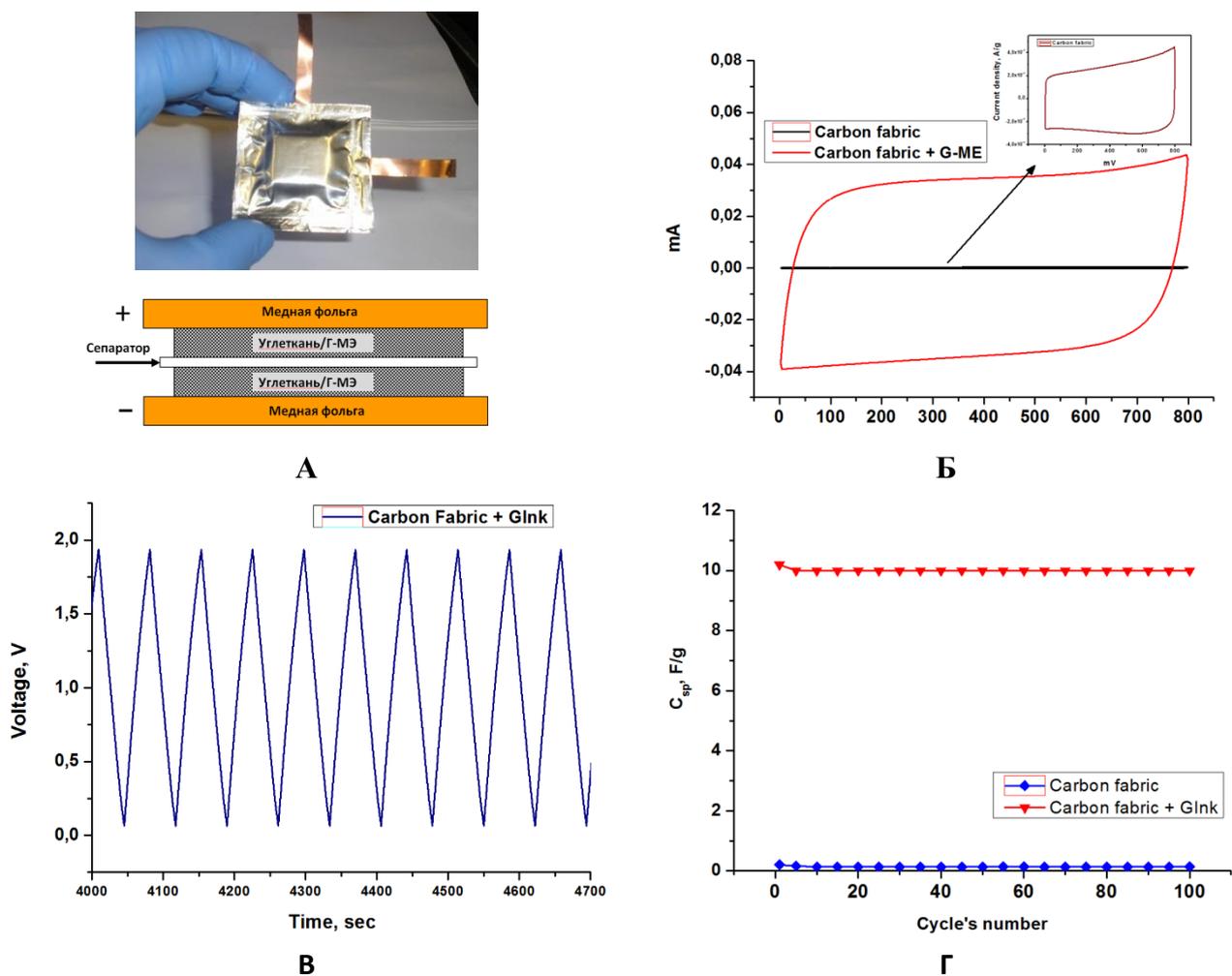


Рис.5 А - схема и образец ячейки СК. Б - ЦВА-кривые двухэлектродной ячейки (углеткань и углеткань/GE30), В - заряд-разрядные зависимости ячейки СК с электродами из композита углеткань/GE30 при плотности тока 0,125 А/г, Г - зависимость емкости от кол-ва циклов.

На рис.5Г представлены результаты расчета емкости ячеек в течение 100 циклов заряд/разряд. Из рисунка видно, что покрытие графеновыми чернилами углеткани, которое составило 12,5% от ее веса, приводит к росту емкости электрода более чем в 75 раз. Стоит так же отметить высокую устойчивость к циклированию. В течение 100 циклов снижения емкости не наблюдалось, за исключением первых 3 циклов, когда происходит разработка электрода.

Работа выполнена с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН, Центра коллективного пользования НИТУ МИСИС и частично Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers 2006 Phys. Rev. Lett. 97 187401
2. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Commun. 2007, 147(1-2), 47-57
3. Tuinstra F and Koenig J L Raman Spectrum of Graphite 1970 J. Chem. Phys. 53 1126
4. Y.M. Shulga, V.M. Martynenko, V.E. Muradyan, S.A. Baskakov et al. Gaseous products thermo- and photo-reduction of graphite oxide // Chem.Phys.Lett., 2010, V.498, I.4-6, P.287-291
5. Qingqing Ke, John Wang Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. Journal of Materiomics, 2016, 2(1), 37-54
6. Aicha S. Lemine, Moustafa M. Zagho, T. M. Altahtamouni, Nasr Bensalah. Graphene a promising electrode material for supercapacitors—A review. Int J Energy Res. 2018; 1–17.
7. Qi Li, Michael Horn, Yinong Wang, Jennifer MacLeod, Nunzio Motta and Jinzhang Liu. A Review of Supercapacitors Based on Graphene and Redox-Active Organic Materials. Materials 2019, 12, 703-733.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА СТЕПЕНЬ АГРЕГАЦИИ INFLUENCE OF NANOPARTICLES SIZE ON THE AGGREGATION DEGREE

Болатова Ж¹, Годымчук А.Ю.^{1,2},
Volatova Z., Godymchuk A.Y.

¹Россия, Томский политехнический университет,

²Россия, НИТУ «МИСИС»,
zhanarbolat15@gmail.com

Наночастицы оксида цинка имеют большие перспективы в качестве катализаторов, антибактериальных добавок в разные составы, компоненты проводников [1]. Увеличение рынка изделий на основе наноматериалов привело к экспоненциальному росту производства нанопорошков. Жизненный цикл нанопорошков, включающий разработку, производство и применение, на каждой стадии сопровождается диагностикой их размерных свойств.

В настоящее время среди разных методов дисперсионного анализа (электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, атомно-силовая микроскопия и другие) выделяется группа так называемых «мокрых» методов, позволяющих определять распределение частиц по размерам в жидкости [2]. К таким методам относятся метод динамического рассеяния света, метод лазерной дифракции, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и другие. Наряду с преимуществами данных методов (экспрессность, простота пробоподготовки, относительная дешевизна) основным недостатком и особенностью метода является агрегация, которой подвергаются частицы в жидкой дисперсионной среде благодаря малому размеру и повышенной поверхностной энергии [1]. В настоящее время есть много работ, демонстрирующих, что наночастицы при попадании в воду

склонны к необратимой коагуляции [3]. Однако, в силу разнообразия производимых наноматериалов до сих пор данных недостаточно, чтобы прогнозировать степень агрегации наночастиц определенного состава при образовании водных суспензий. Поэтому целью настоящей работы было оценить влияние размера частиц на степень их агрегации при образовании водных суспензий методом лазерной дифракции.

В работе исследовали нанопорошки оксида цинка с размерами 14...300 нм, полученными разными производителями (табл. 1). Размер частиц определяли с помощью методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) на кафедре функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС», г.Москва. СЭМ изображения получали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH (Tescan, Чехия). Микроскоп имеет разрешение до 8 нм, при ускоряющем напряжении до 30 кВ. Топографию образца снимали в условиях высокого вакуума ($<9 \cdot 10^{-3}$ Па) без напыления какого-либо проводящего покрытия. ПЭМ-изображения получены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1400 (Jeol, Япония), имеющем разрешение 0,24 нм, максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ.

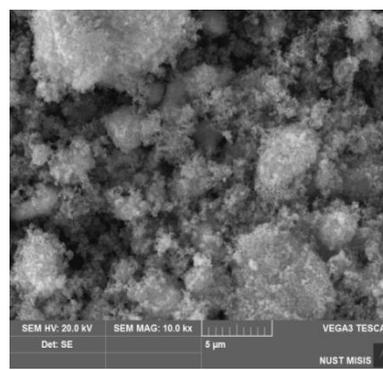
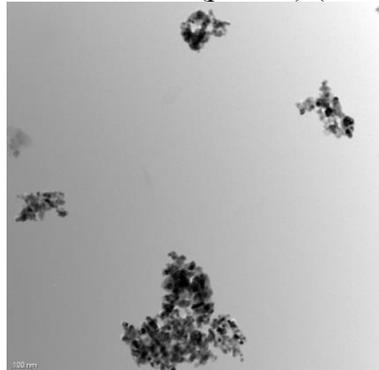
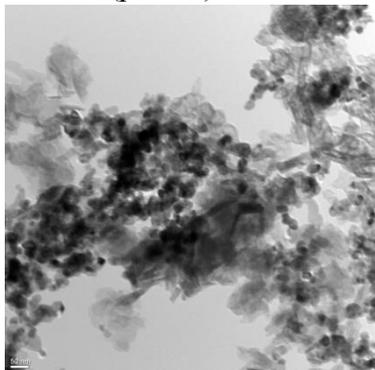
Дисперсионные свойства наночастиц в суспензиях исследовали с помощью метода лазерной дифракции, основанном на регистрации интенсивности рассеянного света, угловая зависимость которого определяется размером и оптическими свойствами частиц [2]. Исследование проводили на лазерном дифрактометре SALD 7001 (Shimadzu, Япония) в Нано-Центре Томского политехнического университета, г.Томск. В эксперименте навеску сухого нанопорошка добавляли в дистиллированную воду (рН = $6,5 \pm 0,6$, проводимость 0,2 мкС, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) в конусообразном смесителе прибора. Далее при постоянном перемешивании лопастной мешалкой и ультразвуковой обработке (50 Вт) проводили измерения численного распределения частиц по размерам (лазер с длиной волны 375 нм). Измерения повторяли не менее трех раз в течение пяти минут. Из гистограмм распределения рассчитывали средний размер агрегатов по формуле:

$$d_{\text{cp}} = \sum d \cdot \frac{q(\%)}{100},$$

где d – размер частиц в дисперсии, q – дифференциальный процент частиц с размером d в дисперсии. Степень агрегации (A) в водной суспензии оценивали как число частиц, образующих агрегат среднего размера.

Для получения воспроизводимых результатов эксперимент повторяли не менее трех раз в разные дни. После каждого измерения смеситель, измерительная ячейка и все патрубки прибора промывались не менее трех раз дистиллированной водой с обработкой ультразвуком. При необходимости измерительная ячейка и смеситель промывались механически.

Анализ СЭМ и ПЭМ снимков позволил построить распределения частиц по размерам и рассчитать средний размер частиц, соответствующий каждому образцу: 14 нм – образец ZnO-14 (рис.1а), 25 нм – образец ZnO-25 (рис.1б), 40 нм – образец ZnO-40 (рис.1в), 100 нм – образец ZnO-100 (рис.1г) и 300 нм – образец ZnO-300 (рис.1д) (табл.1).



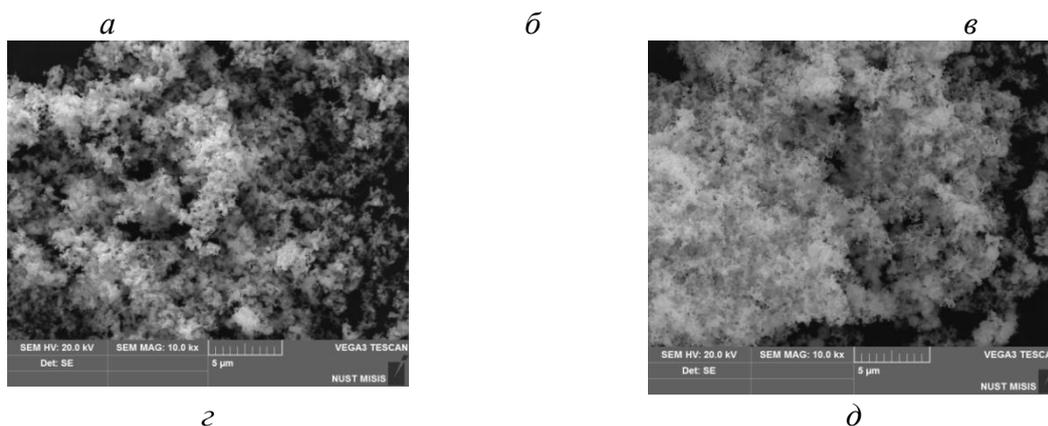


Рис.1 Микрофотографии образцов ZnO-14 (а), ZnO-25 (б), ZnO-40 (в), ZnO-100 (г) и ZnO-300 (д).

Таблица 1. Состав и свойства нанопорошков

Образец, обозначение в работе	Состав	Средний размер частиц по данным СЭМ и ПЭМ, нм	Метод синтеза, Производитель
ZnO-14	ZnO	14	Осаждение, Plasmachem, Германия
ZnO-25	ZnO	25	
ZnO-40	ZnO	40	Осаждение, NanoAmor, США
ZnO-100	ZnO	100	Плазмохимический синтез, ООО Платина, РФ
ZnO-300	ZnO	300	Плазмохимический синтез, ОАО Эмпилс, РФ

Согласно данным, полученным методом лазерной дифракции результатам, все исследуемые частицы агрегируют в водной суспензии, характеризующейся мономодальным распределением частиц по размерам (рис.2). Величина моды составляет 300...300...333...369...557 нм, соответственно, для частиц ZnO-14...ZnO-25...ZnO-40...ZnO-100...ZnO-300. Так, для всех образцов характерны одинаковые дисперсионные свойства в водной суспензии, обработанной ультразвуком, за исключением образца ZnO-300 нм, у которого модальный размер частиц – 557 нм (рис. 2г).

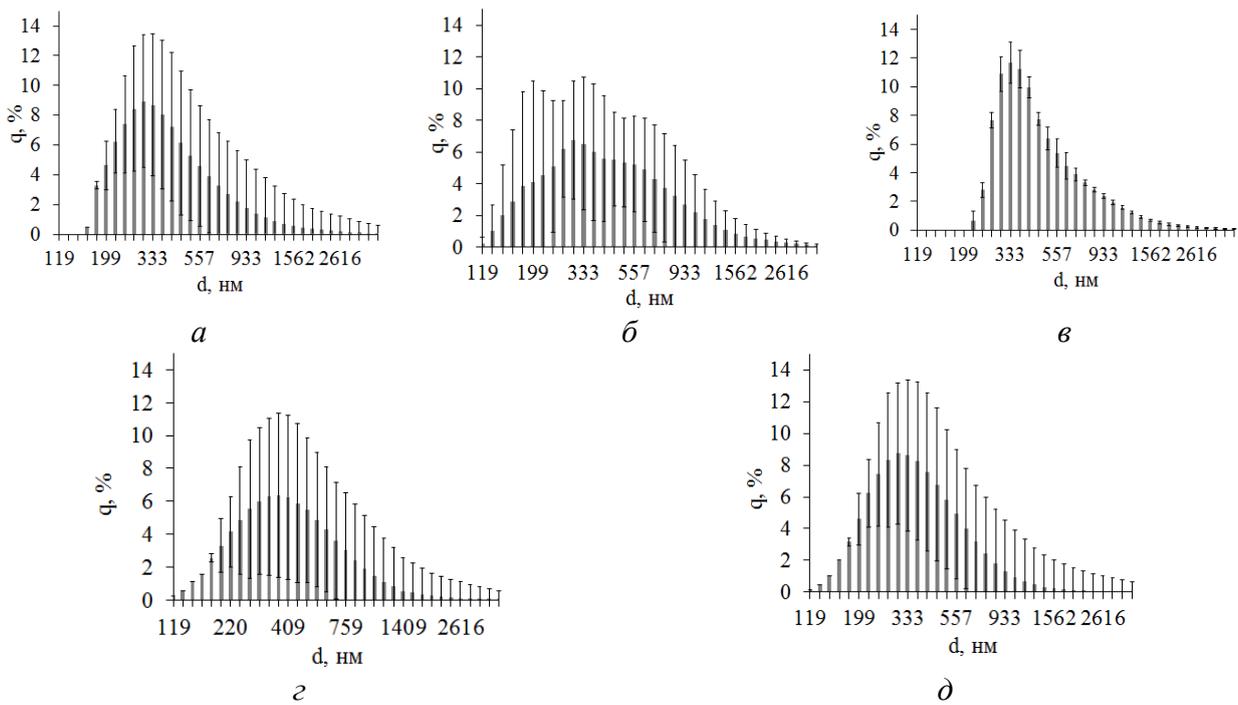


Рис.2 Гистограмма распределения агломератов по размерам ZnO-14 (а), ZnO-25 (б), ZnO-40 (в), ZnO-100 (г) и ZnO-300 (д).

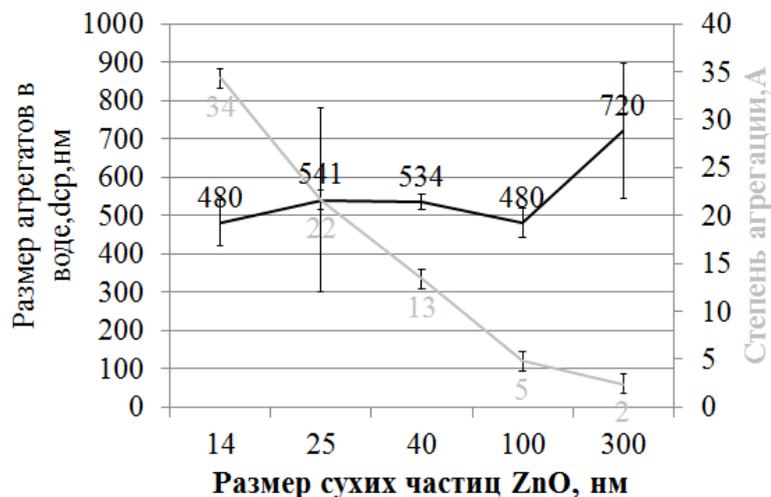


Рис.3 Средний размер агрегатов ($d_{ср}$, нм) и степень агрегации (А).

Сравнить результаты дисперсионного анализа также можно на основе рассчитанного значения среднего размера частиц. Согласно полученным, для суспензий частиц с размером 14...100 нм размер слабо влияет на размер агрегатов в водной суспензии (рис.3, черная кривая): $d_{ср}$ колеблется в интервале 480...540 нм. Вероятно, что при заданных экспериментальных условиях в водных суспензиях наночастиц ZnO достигается некоторый критический размер агрегатов, и он, действительно, не зависит от размера исходной частицы. В суспензии ZnO-300 размер несколько выше, и увеличение размеров агрегатов может свидетельствовать об усилении агрегации. Однако, если сравнить степень агрегации как число частиц в агрегате, то видим обратную зависимость. Так, установлено, что с уменьшением размера частиц степень агрегации однозначно увеличивается (рис.3, серая кривая): например, при уменьшении размеров от 300 до 14 нм степень агрегации увеличивается от 2 до 34. Если рассчитать величину ΔA , как степень агрегации, на которую уменьшается степень агрегации

при уменьшении размер на 1 нм в каждом интервале размеров, то видно, что в ряду ZnO-14...ZnO-25...ZnO-40...ZnO-100...ZnO-300 ΔА составляет 1,15...0,55...0,14...0,01 уд.ед. Другими словами, для частиц с размером менее 25 нм наблюдается максимальное изменение свойств по сравнению с частицами более 40 нм.

В проведенном исследовании показано, что исходный размер частиц ZnO со средним размером сухих частиц 14...300 нм не оказывает влияния на характер распределения и средний размер частиц в водной суспензии, подвергшейся ультразвуковой обработке. Установлено, что при уменьшении размеров частиц в 20 раз степень агрегации (число частиц в агрегате) увеличивается в 15 раз.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Laborda F., Bolea E., Cepria G., Gomez M. T., Jimenez M.S., Arantegui J., Castillo J.R. Detection, characterization and quantification of inorganic engineered nanomaterials: a review of techniques and methodological approaches for the analysis of complex samples // *Analytica Chimica Acta* – 2016. – Vol. 904. P. 10-32.
2. Thomas P., Linsinger J., Gerganova T., Kestens V., Charoud-Got J. Preparation and characterization of two polydisperse, non-spherical materials as certified reference materials for particle size distribution by static image analysis and laser diffraction // *Powder Technology* – 2019. – Vol. 343. – P. 652-661.
3. Park Y., Kim W., Monllor-Satoca D., Tachikawa T., Majima T., Choi W. Role of interparticle charge transfers in agglomerated photocatalyst nanoparticles: demonstration in aqueous suspension of dye-sensitized TiO₂ // *The Journal of Physical Chemistry Letters* – 2013. – Vol.4. – P. 189-194.

МЕТАЛЛОСТАНАСФЕРЕНЬ: СТАБИЛЬНОСТЬ, ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА METAL STANNASPHERENES: STABILITY, STRUCTURE, ELECTRON PROPERTIES

Борщ Н.А.¹, Дубровский О.И.²

Borshch N.A., Dubrovskii O.I.

¹ Россия, Воронежский государственный технический университет, n.a.borshch@ya.ru

² Россия, Воронежский государственный университет

Для разработки радикально новых технологий в сферах электроники, энергетики, фотоники необходимы качественно новые функциональные материалы. Одним из направлений поиска таких материалов является поиск принципиально новых структур различной размерности. В 1985 году такой структурой был улеродный фуллерен, открытие которого показало, что атомы некоторых химических элементов могут формировать объекты с неожиданными структурами и свойствами [1]. В 21 веке, когда во многих технологиях применяют или пытаются применять для новых разработок наноразмерные материалы особенно актуальной является задача поиска новых наноструктур со свойствами, которые можно было бы легко варьировать для решения той или иной технологической проблемы. Одним из очевидных предположений на пути поиска таких наноструктур было предположение, что и другие элементы группы углерода могут формировать необычные наноформы. На данный момент установлено, что кремний, германий и олово также могут формировать как фуллереноподобные структуры, так и другие виды замкнутых структур [2-9]. Стабилизация таких наноформ происходит с помощью инкапсулированного атома

переходного металла, сорт которого влияет на их геометрическую структуру и электронные свойства [2-9].

Особый интерес представляют так называемые «суператомы» – атомные кластеры повышенной стабильности, которые по своим химическим свойствам близки к свойствам элементарных атомов. Одним из таких «суператомов» является кластер Sn_{12}^- , называемый также станнасференом, благодаря своей структуре правильного икосаэдра [10]. Этот кластер обладает повышенной стабильностью и имеет высокосимметричную структуру, что делает его интересным и как самостоятельный объект для изучения, и как элементарную единицу для конструирования новых функциональных наноматериалов по типу кремниевых или германиевых клатратов [11-13].

Одним из важных вопросов при изучении станнасференов является вопрос о возможности инкапсуляции в них атомов другого сорта, что могло бы быть одним из способов влиять на свойства этих кластеров. В данной работе рассматривается возможность существования станнасференов с инкапсулированными атомами некоторых переходных металлов, а именно иттрия, гафния и тантала. В работе [14] представлены результаты по фотоэлектронной спектроскопии кластеров YSn_{12}^- , HfSn_{12}^- и TaSn_{12}^- , однако авторы затруднились с определением структуры кластеров. Современные экспериментальные методы пока не могут точно определить структуру нольмерных объектов, поэтому комбинирование компьютерного эксперимента с результатами эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии – единственный способ узнать структуру этих кластеров.

Расчеты проводились методом функционала плотности (B3LYP [15, 16]) в базисе SDD [17]. В результате расчета получался одноэлектронный энергетический спектр, в котором каждый энергетический уровень соответствует молекулярной орбитали. Теоретические спектры получались после того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.10 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались. Средняя энергия связи E_b вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{12E(\text{Sn}) + E(\text{Me}^-) - E(\text{MeSn}_{12}^-)}{13},$$

где $E(\text{Sn})$ и $E(\text{Me}^-)$ – полные энергии свободных атомов олова и аниона металла, соответственно, $E(\text{MeSn}_{12}^-)$ – полная энергия кластера.

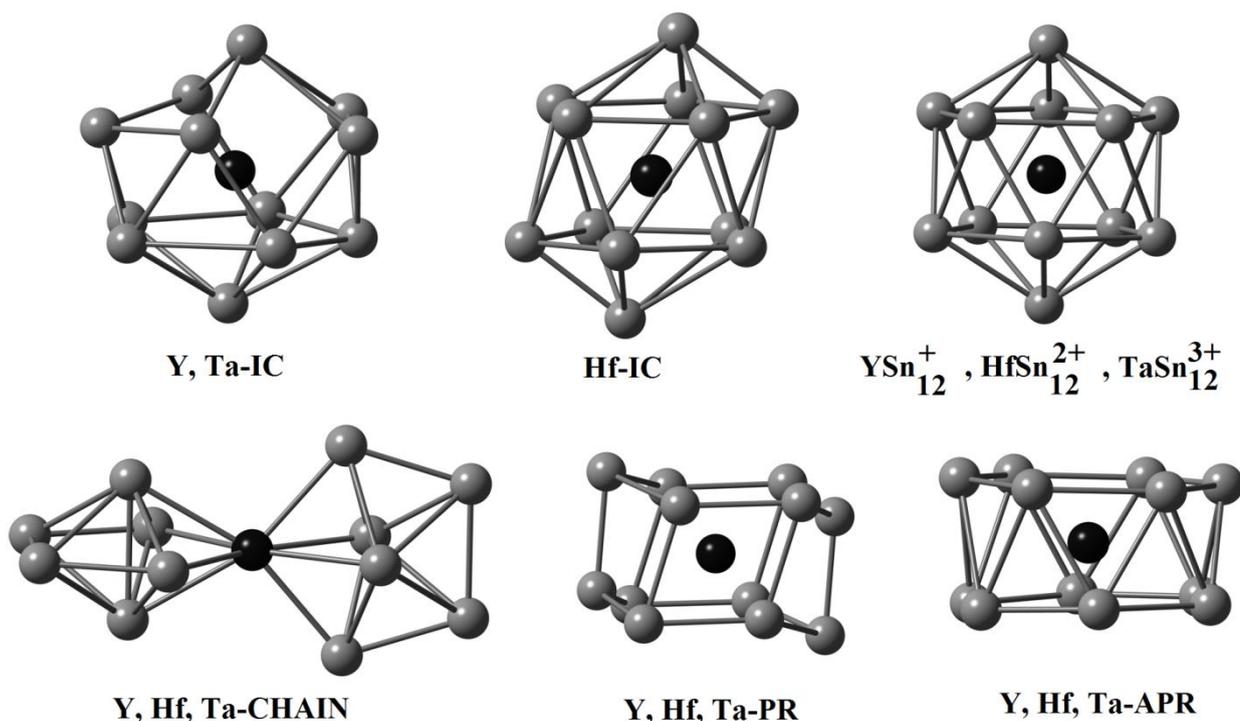


Рис.1 Оптимизированные пространственные структуры кластеров.

Призматический изомер Y-PR кластера YSn_{12}^- получен в результате оптимизации кластера со структурой правильной призмы с инкапсулированным атомом иттрия в центре (рис.1). В процессе оптимизации призма претерпела деформацию – ее основания заметно исказились. Оптимизация правильного икосаэдра с атомом иттрия в центре привела к тому, что структура правильного икосаэдра претерпела искажения, и стабильный икосаэдрический изомер Y-IC имеет сильно искаженную структуру. В результате оптимизации кластера YSn_{12}^- со структурой правильной антипризмы был получен изомер Y-APR, который имеет структуру слабо искаженной антипризмы с инкапсулированным атомом металла. Изомер Y-CHAIN имеет продольную структуру из двух звеньев, соединенных общим атомом иттрия. Звенья имеют форму пятиугольных бипирамид с атомом иттрия в основании. Основания бипирамид перпендикулярны. Основным изомером кластера YSn_{12}^- является продольный изомер Y-chain, однако его энергетический отрыв от икосаэдрического изомера невелик. Сравнение рассчитанных плотностей электронных состояний с экспериментальным фотоэлектронным спектром кластера YSn_{12}^- (рис.2) показывает, что профиль плотности электронных состояний продольного изомера наилучшим образом согласуется с профилем фотоэлектронного спектра.

Оптимизированные структуры призматического изомера Hf-PR, изомера со структурой антипризмы Hf-APR и продольного изомера Hf-CHAIN идентичны структурам соответствующих изомеров кластера YSn_{12}^- . Правильный икосаэдр, центрированный атомом гафния, слабо исказился в процессе оптимизации, и икосаэдрический изомер Hf-IC имеет структуру, близкую к структуре правильного икосаэдра. Основным изомером кластера $HfSn_{12}^-$ является призматический изомер. Однако средняя энергия связи в изомере Hf-IC только на 0.0096 эВ/атом меньше. Сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний с фотоэлектронным спектром [14] показывает, что в рассчитанном спектре можно выделить как характерные особенности электронного спектра призматического изомера, так и икосаэдрического. Учитывая близкие значения средних энергий связи в этих структурах,

можно предположить, что экспериментально детектируются оба изомера. Можно отметить

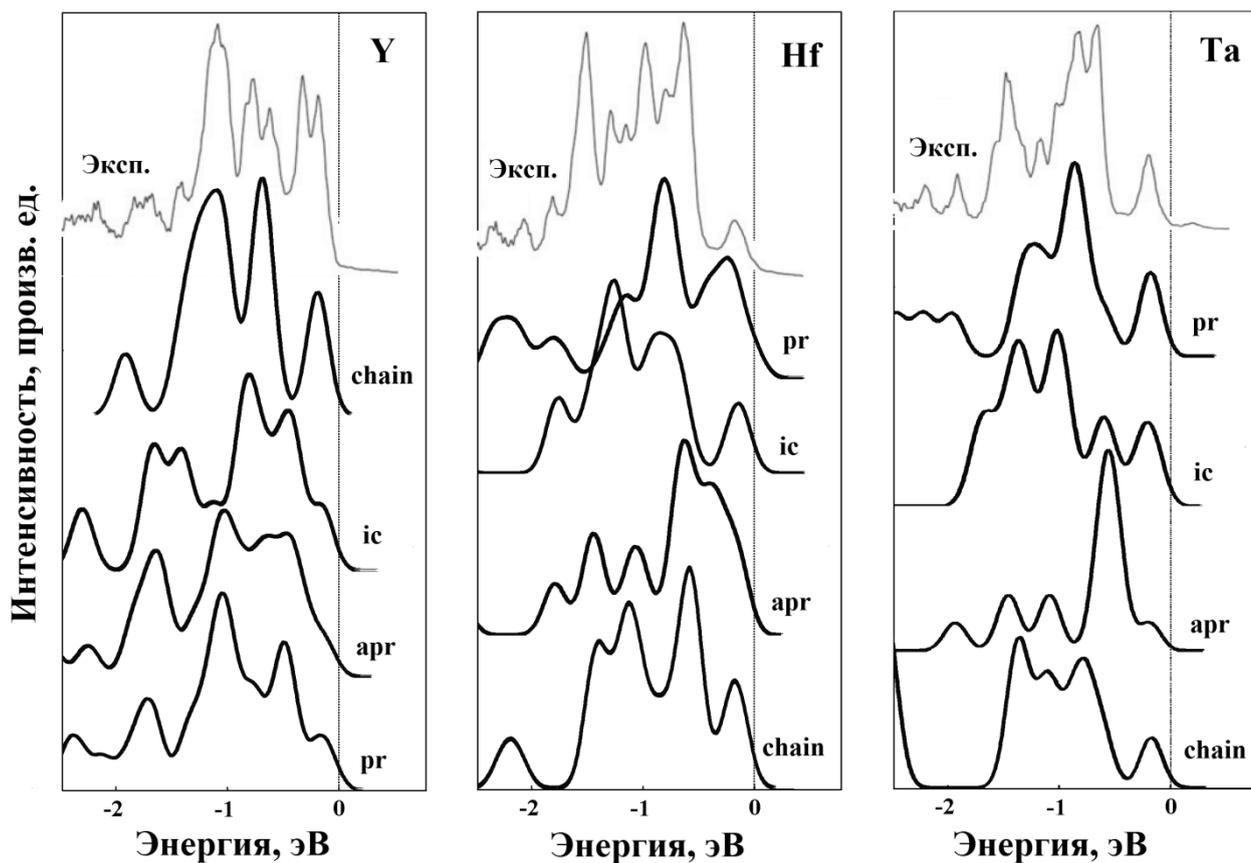


Рис.2 Сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [14].

также хорошее согласие с экспериментальным спектром для рассчитанной плотности состояний в продольном изомере Hf-CHAIN. Однако, средняя энергия связи в нем на 0.0864 эВ/атом меньше, чем в основном, поэтому его наблюдение в эксперименте все же маловероятно.

Правильная шестиугольная призма, центрированная атомом тантала, в результате оптимизации претерпела искажения, аналогичные искажениям, которые претерпели призмы, центрированные атомами иттрия или гафния. Таким образом, структуры призматических изомеров Y-PR, Hf-PR и Ta-PR идентичны. Изомер Ta-APR имеет структуру правильной антипризмы, центрированной атомом тантала. Изомер Ta-CHAIN имеет структуру, идентичную структурам продольных изомеров кластеров YSn_{12}^- и $HfSn_{12}^-$. Оптимизация правильного икосаэдра, центрированного атомом тантала, показала, что такая структура не является стабильной, и оптимальной является искаженная структура, аналогичная структуре икосаэдрического изомера Y-IC. Основным изомером кластера $TaSn_{12}^-$ имеет призматическую структуру. Рассчитанный электронный спектр этого изомера хорошо согласуется с экспериментальным [14], поэтому его наблюдение в эксперименте является наиболее вероятным.

Таким образом, сопоставление результатов компьютерного моделирования и фотоэлектронной спектроскопии показывает, что существование моноанионных металлостаннаференов с инкапсулированными атомами иттрия, гафния или тантала, невозможно. Икосаэдрические кластеры если и могут быть синтезированы, то будут иметь сильно искаженную структуру.

В попытках спрогнозировать возможность синтеза стабильных металлостаннаференов с *d*-металлами нами были проведены оптимизационные расчеты катионных кластеров YSn_{12}^+ , $HfSn_{12}^{2+}$ и $TaSn_{12}^{3+}$. Такие зарядовые состояния были выбраны потому, что в этом случае выполняется правило 50-ти электронов, которым объясняется стабильность чистого станнаферена Sn_{12}^{2-} [10]. Оказалось, что в этом случае кластеры имеют структуру правильного икосаэдра. Таким образом, выполнение правила 50-ти электронов является необходимым условием существования стабильного металлостаннаферена.

Расчеты проводились в программе Gaussian09 [18], для визуализации структур использована программа GausView [18]. Для расчетов использованы ресурсы Суперкомпьютерного центра ВГУ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C60: Buckminsterfullerene // *Nature*. 1985. V. 318. P. 162-163.
2. Hiura H., Miyazaki T., Kanayama T. Formation of metal-encapsulating Si cage clusters // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 86. P. 1733-1736.
3. Wang J., Han J. Geometries, stabilities, and electronic properties of different-sized $ZrSi_n$ ($n=1-16$) clusters: A density-functional investigation // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123. – P. 064306-064321.
4. Guo L.-J., Liu X., Zhao G.-F. Computational investigation of $TiSi_n$ ($n=2-15$) clusters by the density-functional theory // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 234704-234710.
5. Li J.-r. Wang G.-h., Yao C.-h., Mu Y.-w., Wan J.-g., Han M. Structures and magnetic properties of Si_nMn ($n=1-15$) clusters // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 164514 -164522.
6. Борщ Н.А., Берестнев К.С., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная и электронная структура кластеров YSi_n^- ($n=6-17$) // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56, № 11. С. 2259-2264.
7. Borshch N., Kurganskii S. Geometric structure, electronic-energy spectrum, and growth of anionic scandium-silicon clusters $ScSi_n^-$ ($n=6-20$) // *Journal of Applied physics*. 2014. V. 116, № 12. P. 124302-1 - 124302-8.
8. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная структура и электронный спектр кластеров $TiSi_n^-$ ($n=6-18$) // *Журнал физической химии* 2014. Т. 88, № 10. С. 1523-1529.
9. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная и электронная структура германий-танталовых кластеров $TaGe_n^-$ ($n=8-17$) // *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56, № 11. С. 2259-2264.
10. Cui L.-F., Huang X., Wand L.-W., Zubarev D.Y., Boldyrev A.I., Li J., Wang L.-S. Sn_{12}^{2-} : Stannaspherene // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128 (26). P. 8390 – 8391.
11. Kasper J. S., Hagenmuller P., Pouchard M., Cros C. Clathrate structure of silicon Na_8Si_{46} and Na_xSi_{136} ($x < 11$) // *Science*. 1965. V. 150. P. 1713–1714.
12. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Электронная структура и спектральные характеристики Cd-замещенных германиевых клатратов // *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44, № 8. С. 1021-1026.
13. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Электронная структура и спектральные характеристики Zn-замещенных клатратных силицидов // *Физика и техника полупроводников*. 2011. Т. 45, № 6. С. 729-739.
14. Cui L.-F., Wang L.-S. Stable icosahedral hollow cage clusters: stannaspherene and plumbaspherene // *International Reviews in Physical Chemistry*. V. 27, № 1. P. 139 - 166.
15. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 37. P. 785–789.

16. Becke A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density functional theories // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 1372–1377.
17. Dunning Jr. T. H., Hay P. J., in Modern Theoretical Chemistry, Ed. H. F. Schaefer III, V. 3 (Plenum, New York, 1977) P. 1-28.
18. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ФРАКТАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПЛЕНОК
MODELING OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVE AND OPTICAL PROPERTIES OF
FRACTAL METAL NANOFILMS**

Бухаров Д.Н., Кучерик А.О., Аракелян С.М.
Bukharov D.N., Kucherik A.O., Arakelian S.M.

Россия, Владимирский государственный университет, buharovdn@gmail.com

Russia, A.G. N.G. Stiletov Vladimir State, buharovdn@gmail.com

Сегодня фрактальные островковые металлические пленки завоевывают обширную сферу применения в различных приложениях нано- и микроэлектроники, по причине уникальности их строения и проявляемых электрических и оптических свойств, которые существенно зависят от структуры сформированных на подложках различной природы наноагломератов.

Рассмотренные в работе нанопленки были получены методом термодиффузного осаждения на стекло из коллоидного раствора (рис.1.), полученного путем интенсивного перемешивания наночастиц благородных металлов (Ag, Au, смеси Ag/Au) (со средним радиусом 100 нм) с глицерином. [1]

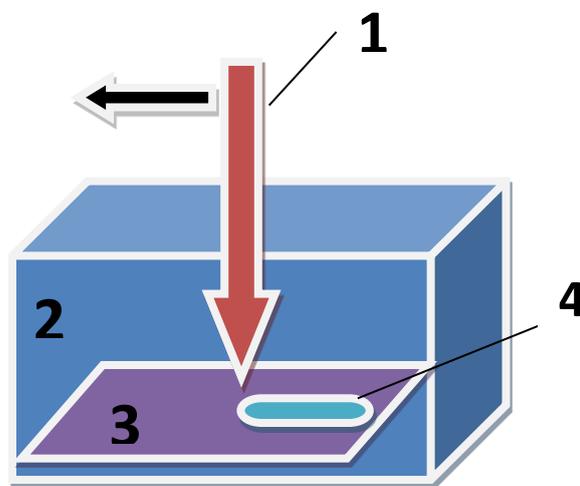


Рис.1 Принципиальная схема эксперимента по лазерному осаждению металлических наночастиц из коллоидной системы: 1-лазерное излучение, 2- кювета с коллоидным раствором, 3 –подложка, 4 – трек осаждения наноструктурированной поверхности.

В результате локального лазерного воздействия на коллоидный раствор на поверхности подложки, помещенной в него, происходило осаждение спекшихся наночастиц благородных металлов (Ag, Au, смеси Ag/Au) по траектории движения пучка с образованием островковых структур. Полученные наноструктуры исследовались с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D и зондовой нанолаборатории Интегра-Аура (рис.2.) [2].

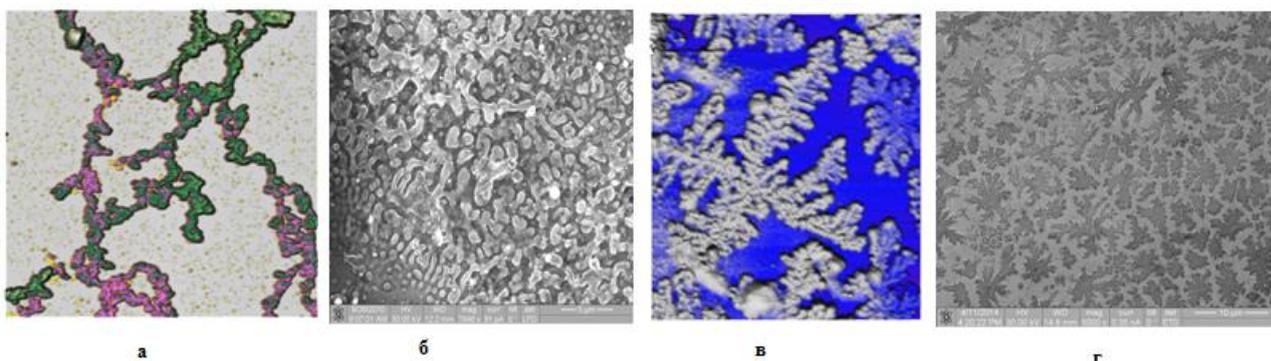


Рис.2 Изображения осажденных структур разреженная островковая пленка Ag/Au (а), лабиринтная пленка Au (б), островковая пленка Ag (в), хорошо сформированная пленка Au (г).

В процессе осаждения сформировались кластерные пленки со средней высотой от 10 до 50 нм. При осаждении коллоидов из чистого золота и серебра образуются фрактальные различные кластерные структуры, например, дендриты (рис 1 в, г), лабиринты (рис 1 а). В агломератах хорошо выделяются отдельные частицы размерами 30–100 нм. Их величины превышают диаметры частиц в исходном коллоиде, что говорит о термодиффузии и агрегации частиц до осаждения.

При осаждении частиц из смешанного коллоида Au/Ag образуются более разреженные кластерные структуры, которые уже имеют более явную общую поверхность, что позволяет говорить о плавлении частиц в процессе образования кластера.

В связи с очевидным фрактальным характером полученных пленок для моделирования их структуры применялся подход фрактальной геометрии. Для хорошо сформированных дендритообразных структур (рис 1 в,г) выбиралась модель фрактала DLA[3] (рис 3 а). Кроме этого как аналог вполне применим фрактал Жюлиа (рис 3 б). Для лабиринтных пленок применимы фрактальные лабиринты, получаемые на основе рандомизированного ковра Серпинского (рис 3 в), фрактала Гильберта, теории перколяции (рис 3 г) или броуновского движения [4].

Модель DLA состоит из следующих шагов: во-первых в некотором объеме задается распределение затравочных частиц или кластеров, а далее в объем запускаются по одной частицы, движущиеся по траекториям. Частица, попавшая в область захвата, в нашем случае, описываемую в соответствии с окрестностью Мура, прилипает к нему с некоторой вероятностью, формируя модельный объект. На рисунке 2 а смоделирована островковая пленка в приближении DLA фрактала с параметром вероятности прилипания равным 0.5, соответствующим условиям эксперимента, с равномерным начальным распределением затравочных частиц. Варьируя значения параметра прилипания, возможно получать различные структуры: при малом значении более однородно заполненные с достаточно гладкими границами, при большом значении - значительно разветвленные и неоднородные с сильно изрезанным профилем. Такой подход позволяет построить структуры с выделяемыми дорожками проводимости по которым возможна электропроводность.

Аналогично, применяя модель фрактала Жюлиа $f(z) = z^2 + \lambda$ с параметрами, соответствующим точкам Мизюревича, при $\lambda = 0.636754 - 0.685031i$ была построена дендритообразная структура. (рис 2а). При этом электростатическое поле соответствует диффузному полю (т.е. учитывает вероятность прилипания) и может рассчитываться аналитически.

На рис 2 в смоделированан отсиррвковая пленка в рамках рандомизированного ковра Серпинского после 10 итераций, визульно похожая на разреженную островковую пленку.

На рис 2 в построен перколяционный кластер при проницаемости 0.65, соответствующей условиям эксперимента, при которой реализуется перколяция, а значит проявляются дорожки электропроводности. Перколяционная модель задается в виде квадратной решетки с занятыми или пустыми участками с вероятностью, равной проницаемости, которая и формирует смоделированную пленку.

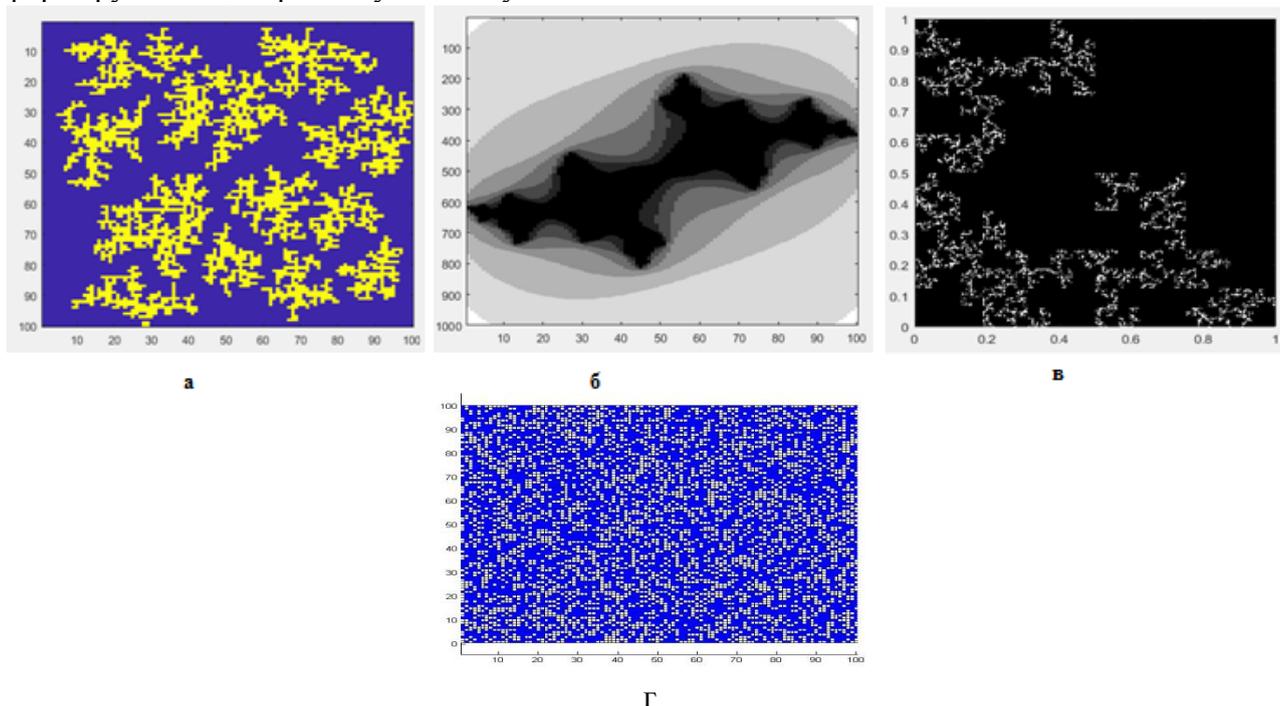


Рис.3 Модельные изображения островковой пленки (а) DLA фрактал с вероятностью слипания 0.5 (б) фрактал Жюлиа при $\lambda = 0.636754 - 0.685031i$ с дендритной структурой, (в) рандомизированный ковер Серпинского (г) перколяционный кластер при проницаемости 0.65.

Для смоделированных структур была рассчитана фрактальная размерность Хаусдорфа[5], которая позволила рассчитать электропроводные свойства.

Приведем модельные расчеты структур и свойств в рамках фрактала DLA. Например, для модели DLA при варьировании вероятности прилипания от 0.01 до 1 фрактальная размерность менялась в промежутке от 1.66 до 2.06. Так, для отдельных островков радиус составлял 83.8276 отн. ед , а фрактальная размерность 1.8286. Вычисление упомянутых выше характеристик позволяет в первом приближении оценить размеры островков нанопленки, перейдя от относительных к абсолютным единицам через указание характеристической величины частицы. Так для островка радиусом 83.8276 отн. ед задав размер частицы в 10 нм можно оценить абсолютный радиус как 838.267 нм., что качественно совпадает с результатами зондовой нанолaborатории Интегра-Аура.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) производилось с использованием четырехзондовой схемы (см. рис. 4) с линейным расположением контактов [6].

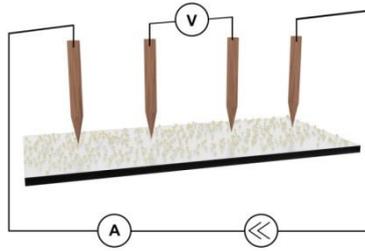


Рис.4 Схематическое представление 4-х контактной схемы.

На рис. 5 представлены вольтамперные характеристики пленок, изображенных на рис. 1. В исследованном диапазоне напряжений они оказались линейными.

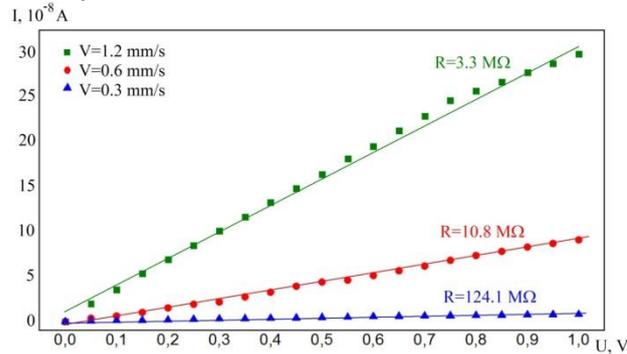


Рис.5 Вольтамперные характеристики биметаллических пленок, представленных на рис 1.

Для моделирования вольтамперных характеристик полученных пленок в соответствии с экспериментальной схемой измерения была предложена классическая модель по закону Ома. На смоделированной структуре выделялись дорожки проводимости, для которых рассчитывалось сопротивление. Сопротивление рассчитывалось по фрактальной модели [7], в соответствии с которой в островке выделяется участок цепи с фрактальным рельефом и рассчитывается его сопротивление по формуле:

$$I = \rho \frac{l_n \left(\frac{L_0}{l_n}\right)^D}{S_n \left(\frac{S_0}{S_n}\right)^{2-D_1}},$$

где ρ – удельное электросопротивление материала; L_0 – длина наблюдаемой кривой по прямой от начальной до конечной точки контактов на проводящей поверхности (количество частиц на участке цепи) ; l_n – длина множества покрытий (размер частиц из которых состоит участок цепи проводимости) ; D – фрактальная размерность островка, S_n – площадь минимального элемента покрытия (площадь частиц из которых состоит участок цепи проводимости); S_0 – площадь островка; D_1 ($D_1=1.29$) – фрактальная размерность границы поперечного среза проводящего участка на поверхности подложки. Параметры для расчета силы тока вычисляются исходя из модели DLA, причем форма отдельной частицы – квадрат.

На рисунке 6 изображены вольтамперные характеристики биметаллической пленки и монометаллических пленок из серебра и золота.

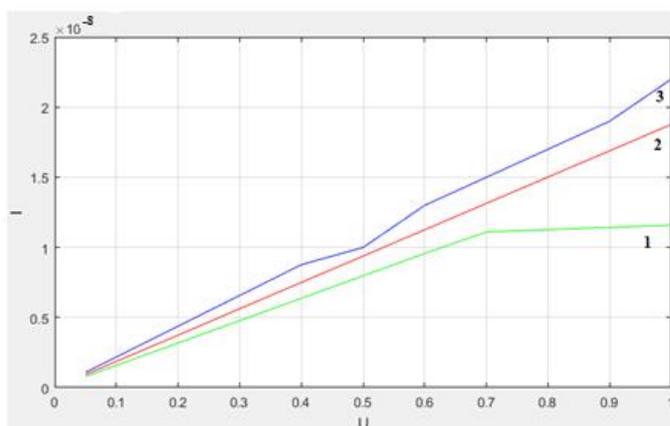


Рис.6 Вольтамперные характеристики для островковых пленок: 1 – Au, 2 – Ag/Au (в концентрации 50:50), 3 - Ag.

Особый интерес представляет описание моделирование оптических свойств наноструктур. зная фрактальные характеристики островковой пленки возможно также смоделировать ее оптические свойства. Так, например, интенсивность рассеяния излучения на фрактальном кластере пропорциональна фурье-компоненте от плотности материала в нем $S(k) \sim k^{-D}$, где S —интенсивность рассеянного света, $k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны, D - фрактальная размерность кластера. [8] На рис. 7 изображен график интенсивности рассеяния излучения в зависимости от длины волны при различных фратальных размерностях.

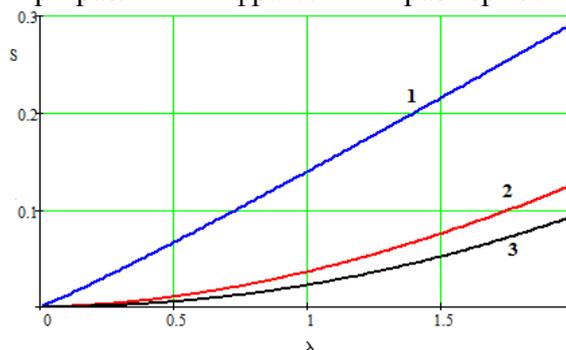


Рис.7 Интенсивность рассеяния для DLA модели пленки от длины волны отн.ед (б): 1: $D=1.07$, 2 : $D=1.8$, 3: : $D=2.06$.

Предложенный подход позволил в первом приближении смоделировать электропроводность островковых биметаллических пленок и сравнить их с монометаллическими из серебра и золота, а так же оценить их оптические свойства.

Представленные модели на качественном уровне достаточно верно отображают моделируемые свойства полученных островковых металлических нанопленок, что в первом приближении позволит откалибровать представленные экспериментальные методы получения материалов с наперед заданными свойствами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Антипов А.А. и др. Осаждение биметаллических кластеров Au/Ag с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из коллоидных систем//Оптика и спектроскопия,2014,том 116. № 2. С.349-352..

2. A.O.Kucherik et al. Structure and morphology effects on the optical properties of bimetallic nanoparticle films laser deposited on a glass substrate // Journal of Nanomaterials, 2017, vol.2017. Article ID 8068560 (9pp).
3. Безносюк С.А., Лерх Я.В., Жуковская Т.М., Компьютерное моделирование самоорганизации фрактальных кластерных нанодендритов// Ползуновский вестник, 2005, №4-1. С. 143-151.
4. Д. И. Иудин, Е. В. Копосов Фракталы: от простого к сложному. - Н.Новгород: ННГАСУ, 2012.-200 с.
5. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. — Москва: Институт компьютерных исследований, 2002, 656 стр.
6. Н.А. Поклонский Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов. -Минск: Белгосуниверситет, 1998.- 46 с.
7. С. М. Аракелян и др. Особенности электропроводности наноструктурированных систем : учеб. пособие / С. М. Аракелян, А. А. Антипов, А. О. Кучерик, С. В. Кутровская, Д. Н. Бухаров// Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2015. – 108 с.
8. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. – М.: Наука, 1991. – 134 с.

**ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Fe-Co
POROUS METAL-CARBON NANOCOMPOSITES BASED ON IR-PIROLYZED CHITOSAN
AND BIMETALLIC NANOPARTICLES FE-CO**

Васильев А.А.^{1,2}, Дзидзигури Э.Л.¹, Ефимов М.Н.², Бондаренко Г.Н.², Жилиева Н.А.²,
Карпачева Г.П.²

Vasilev A.A., Dzidziguri E.L., Efimov M.N., Bondarenko G.N., Zhilyaeva N.A., Karpacheva G.P.

¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
raver.vasiljev@mail.ru

² Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Известно, что наночастицы металлов VIII группы, диспергированные в ИК-пиролизованные полимерные матрицы, проявляют высокую каталитическую активность в реакции Фишера-Тропша [1, 2]. Одним из важных условий для достижения высокой каталитической активности является дисперсность, равномерное распределение каталитически активных центров, а также их доступность химическому реагенту. Для достижения этой цели в качестве носителей катализаторов используются активированные углеродные материалы, на которые наносятся соли металлов методами совместного соосаждения или пропитки с последующим восстановлением металлов [3].

В данной работе предложен новый метод формирования металл-углеродных наноконпозитов с высокопористой углеродной матрицей и равномерным распределением биметаллических наночастиц Fe-Co. Особенность метода заключается в одностадийном

процессе синтеза пористого углеродного носителя и восстановления солей металлов с образованием наночастиц твердого раствора Fe-Co под действием ИК-излучения.

В качестве прекурсора углеродной матрицы использовался промышленный хитозан (500 кДа), полученный щелочным дезацетилированием крабового хитина (степень дезацетилирования ~ 83 %). Пористые наноконпозиты ИК-ХТ_П/Fe-Co получали в одностадийном синтезе в условиях ИК-нагрева прекурсора на основе совместного раствора хитозана и солей металлов (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O и Co(NO₃)₂ · 6H₂O), пропитанного раствором КОН, в диапазоне температур 500 – 900 °С.

Морфология и дисперсность металлических наночастиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100, JEOL. Обнаружено, что металлические наночастицы имеют сферическую или эллипсоидальную форму, достаточно равномерно распределенные в пористой ИК-пиролизованной полимерной матрице.

Элементный состав исследуемых объектов определялся на рентгеновском аналитическом микроскопе RAM-30μ методом рентгенофлуоресцентного анализа. Элементное картирование исследуемых образцов показал, что распределение элементов во всех материалах равномерное, а их элементный состав получился близким к заданному (таблица 1).

Фазовый состав и структурные характеристики исследовались при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» на Cr-Kα излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Показано, что во всем диапазоне температур синтеза происходит полное восстановление металлов с формированием твердого раствора Fe-Co на основе ОЦК-решетки α-Fe (рис. 1). По экспериментально определенным значениям межплоскостных расстояний был рассчитан параметр решетки твердого раствора FeCo с использованием экстраполяционной функции Тейлора-Синклера [4], результаты которых представлены в таблице 2, а также проведена оценка состава твердого раствора.

На основании рентгенодифракционных данных проведен расчет распределения областей когерентного рассеяния (ОКР) по размерам по методике Селиванова-Смыслова [5]. Результаты расчета, представленные в таблице 2, показали, что во всех исследуемых образцах кристаллиты практически монодисперсны.

Таблица 1. Результаты элементного анализа образцов ИК-ХТ_П/Fe-Co

Температура синтеза, °С	Содержание элементов, % ат.		
	Fe	Co	K
500	48,4	51,3	0,3
600	48,2	47,9	3,9
700	47,8	47,3	4,9
800	48,1	48,0	3,9
900	48,6	48,3	3,1

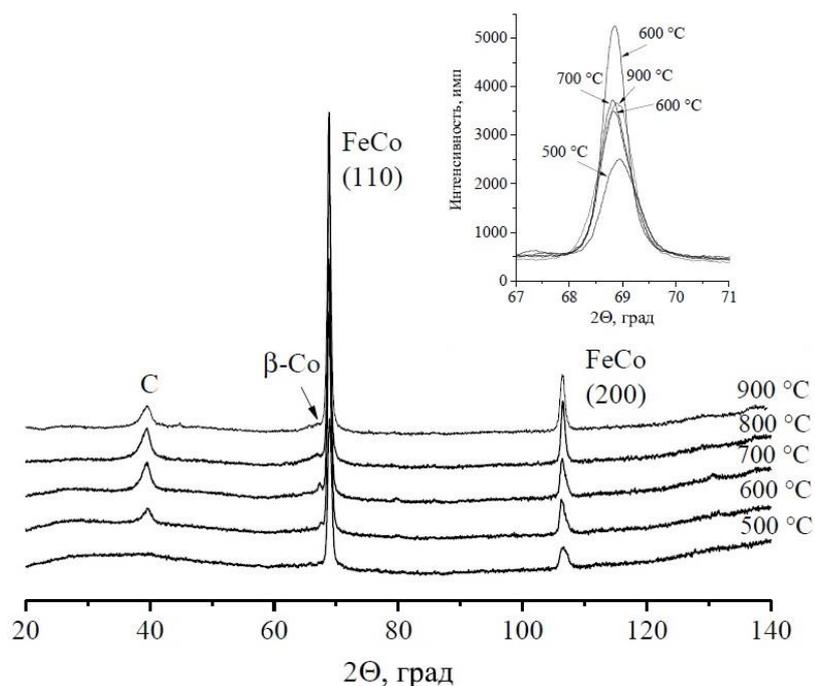


Рис.1 Дифрактограммы ИК-ХТГ/Fe-Co, синтезированных при 500 – 900 °С.

Таблица 2. Структурные и размерные характеристики и величина удельной поверхности нанокмпозитов

Температура синтеза, °С	Период решетки, нм	Состав твердого раствора Fe : Co, % ат.	Размер ОКР, нм	Удельная площадь поверхности, м ² /г
500	0,2853	47 : 53	30	849
600	0,2857	55 : 45	27	1303
700	0,2857	55 : 45	35	1396
800	0,2856	52 : 48	50	912
900	0,2856	52 : 48	30	836

Методами ИК- и КР-спектроскопии исследовано изменение структуры углеродной матрицы на различных этапах синтеза металл-углеродных нанокмпозитов. ИК-спектры регистрировали в режиме отражения на ИК микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с ИК Фурье спектрометром IFS-66v/s Bruker (кристалл – Ge, разрешение 3см⁻¹, область регистрации 600 – 4000 см⁻¹).

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на микроскопе Bruker «Senterra» с длиной волны лазера 532 нм и мощностью 0,2 Вт.

Пористую структуру образцов исследовали при измерении изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 «Micromeritics». Методом БЭТ установлено, что ИК-отжиг пропитанного щелочью предварительно обработанного при 150 °С прекурсора позволяет повысить удельную площадь поверхности нанокмпозита с 75 до 800 – 1400 м²/г по сравнению с традиционным методом синтеза. Наибольшая удельная поверхность достигалась при температуре синтеза 700 °С (таблица 1).

Кривые изотермы адсорбции-десорбции азота, представленные на рисунке 2, согласно классификации ИЮПАК можно отнести к изотермам I типа, что свидетельствует о микропористой структуре исследуемых образцов. Присутствие на изотермах петли гистерезиса свидетельствует также о присутствии мезопор и отражают протекание в них процесса капиллярной конденсации.

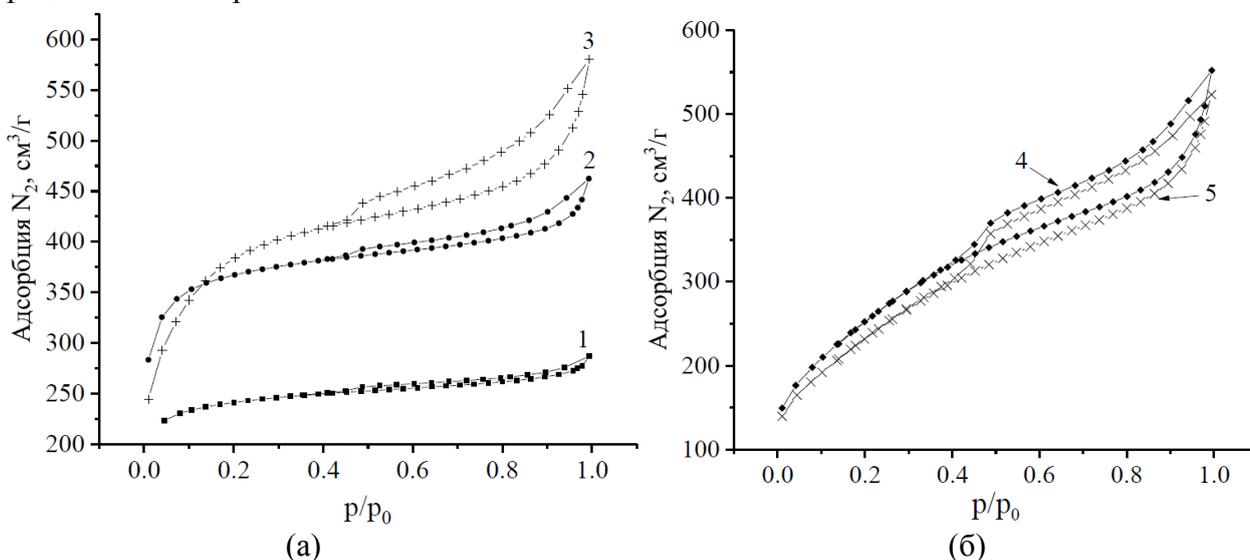


Рис.2 Изотермы адсорбции-десорбции N_2 при 77 K исследуемых образцов ИК-ХТII/Fe-Co, синтезированных при: 500 °C (1), 600 °C (2), 700 °C (3), 800 °C (4) и 900 °C (5).

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Куликова М.В., Земцов Л.М. Сагиов С.А. и др. Синтез Фишера-Тропша в присутствии Со-содержащих композиционных материалов на основе углерода//Химия твердого топлива, 2014, № 2. С. 32-38.
2. Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Иванцов М.И. и др. Синтез Фишера-Тропша в присутствии наноразмерных железополимерных катализаторов в реакторе с фиксированным слоем//Наногетерогенный катализ, 2016, том 1. № 1. С. 63-69.
3. Yang Y., Chiang K., Burke N. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review//Catalysis Today, 2011, vol. 178. P. 197-205.
4. Taylor A., Sinclair H. On the determination of lattice parameters by the debye-scherrer method//Proceedings of the Physical Society, 1945, vol. 57. P. 126-135.
5. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф.//Кристаллография, 1993, том. 38. № 3. С. 174.

СВС ТИТАНОСОДЕРЖАЩИХ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ TI-AL-N-C SHS TITANIUM-CONTAINING MAX-PHASES IN THE SYSTEM TI-AL-N-C

Минеханова А.Ф, Титова Ю.В.

Создание новых материалов и технологий их производства является одной из важных научных и прикладных задач физического материаловедения. При разработке таких материалов особый интерес представляют материалы нового класса – МАХ-фазы. МАХ-фазы – химические соединения с единой формулой $M_{n+1}AX_n$, где М – это переходный металл, А – компонент подгруппы «А» таблицы Менделеева, а Х – это углерод либо азот. Отличительная особенность этих материалов заключается в строении гексагональных кристаллических решёток, в которых слои атомов элементов М и А чередуются в определённой последовательности, а атомы углерода (или азота) располагаются в октаэдрических порах между атомами элемента М. Особенности строения их кристаллических решёток обуславливают уникальное сочетание в таких материалах свойств металла и керамики [1-3]. Для получения материалов на основе МАХ-фаз используют различные методы. Основным методом получения материалов на основе МАХ-фаз является спекание, которое требует больших затрат энергии и времени. Альтернативой спеканию является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [4-5]. Известны теоретические [6] и экспериментальные [7] исследования, направленные изучение возможности получения МАХ-фаз с частичной заменой углерода на другой элемент.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности использования относительно простой ресурсосберегающей технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения титаносодержащей МАХ-фазы в системе Ti–Al–N–C.

Работа была разделена на два этапа. На первом этапе с помощью технологии СВС с применением твердого азотирующего вещества – азиды натрия (СВС-Аз) синтезировали порошок состава $(AlN+5\%Na_3AlF_6)$, состоящий из нановолокон AlN диаметром 100-300 нм и длиной до 3 мкм с примесью 5 % криолита. Данный порошок был получен при горении смеси « $20Al+(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3$ » в атмосфере азота под давлением 4 МПа. Синтез осуществлялся в реакторе СВС объемом 4,5 литра [8, 9]. Результаты микроструктурного анализа продуктов горения, полученные с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390А фирмы «Jeol», представлены на рисунке 1.

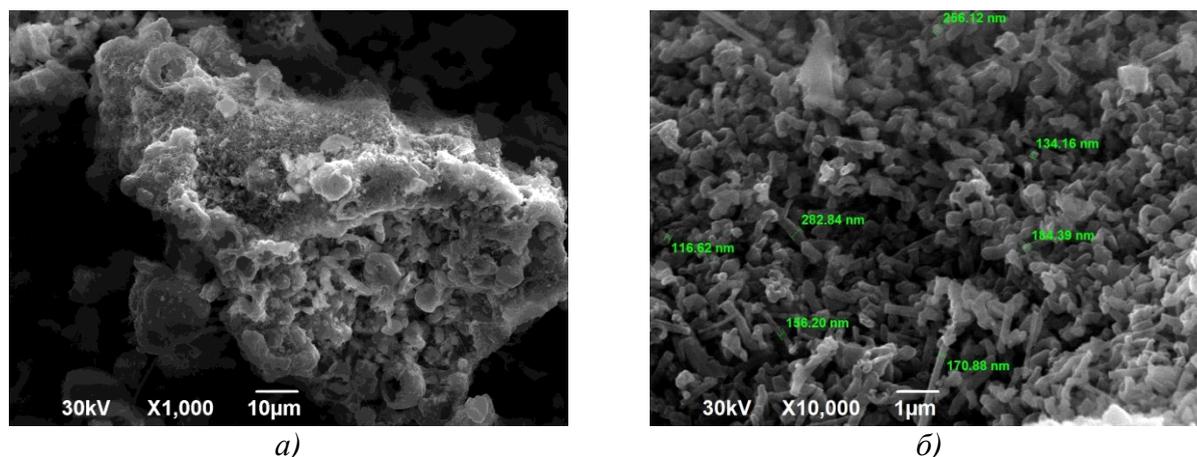
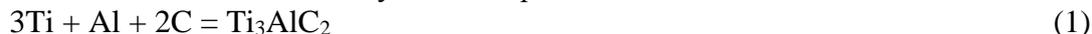


Рис. 1 Морфология частиц продуктов горения смеси СВС-Аз « $20Al+(NH_4)_3AlF_6+6NaN_3$ »: а) увеличение $\times 1000$; б) увеличение $\times 10000$

На втором этапе для получения МАХ-фазы системы «Ti–Al–N–C» синтезированный порошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ вводили в шихту, традиционно используемую для получения наиболее изученной МАХ-фазы – Ti_3AlC_2 . Уравнение получения МАХ-фазы системы «Ti–Al–C» состава Ti_3AlC_2 выглядит следующим образом:



Для замены части углерода на порошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ определялось процентное содержание исходных компонентов в уравнении (1): Ti = 74 %, Al = 14 %, C = 12 % и количество исходных компонентов в граммах для образца массой 10 г: 7,4 г, 1,4 г, 1,2 г, соответственно. В таблице 1 представлены составы смесей с различным процентом замены углерода в исходных смесях на нанопорошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ марки СВС-Аз для образцов массой 10 г.

Таблица 1. Составы смесей с заменой углерода на нитрид алюминия

№ опыта	% замены углерода на AlN	Содержание компонентов			
		Ti	Al	C	AlN
1	10	7,4	1,4	1,08	0,12
2	20	7,4	1,4	0,96	0,24
3	30	7,4	1,4	0,84	0,36

Было приведено 4 эксперимента:

- смесь без замены углерода на нанопорошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$;
- смесь с заменой 10 % углерода на нанопорошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$;
- смесь с заменой 20 % углерода на нанопорошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$;
- смесь с заменой 30 % углерода на нанопорошок $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$.

Исходные компоненты, взятые в нужном соотношении, смешивались вручную в фарфоровой ступке, прессовались в брикеты диаметром 20 мм до относительной плотности 0,4. Полученные брикеты сжигались на воздухе, после остывания подвергались шлифованию и раскалывались пополам. На рисунке 2 представлены поверхности излома образцов, полученных в результате четырех экспериментов. Из представленных фотографий видно, что с увеличением количества добавляемого нанопорошка $\text{AlN}+5\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$ марки СВС-Аз снижается количество и размер пор в спеченном образце.



Рис. 2 Фотографии поверхности излома образцов с добавлением различного количества порошка $AlN+5\%Na_3AlF_6$

На рисунке 3 представлены результаты энергодисперсионного анализа спеченного образца, в котором 30 % углерода заменено на нанопорошок $AlN+5\%Na_3AlF_6$ марки СВС-Аз. На рисунке 3 видно небольшое количество пластин МАХ-фазы карбоалюминиды титана со сферическими частицами карбида титана. Наряду с ними видны частицы более сложной формы, которые согласно ЭДС состоят из титана и алюминия. Учитывая представленные результаты, можно предположить, что это – частицы алюминиды титана Ti_3Al . Внутренние слои образца состоят преимущественно из алюминиды титана и в меньшем количестве из карбида титана. Согласно результатам, представленным на рисунке 3, азот обнаружен в незначительном количестве.

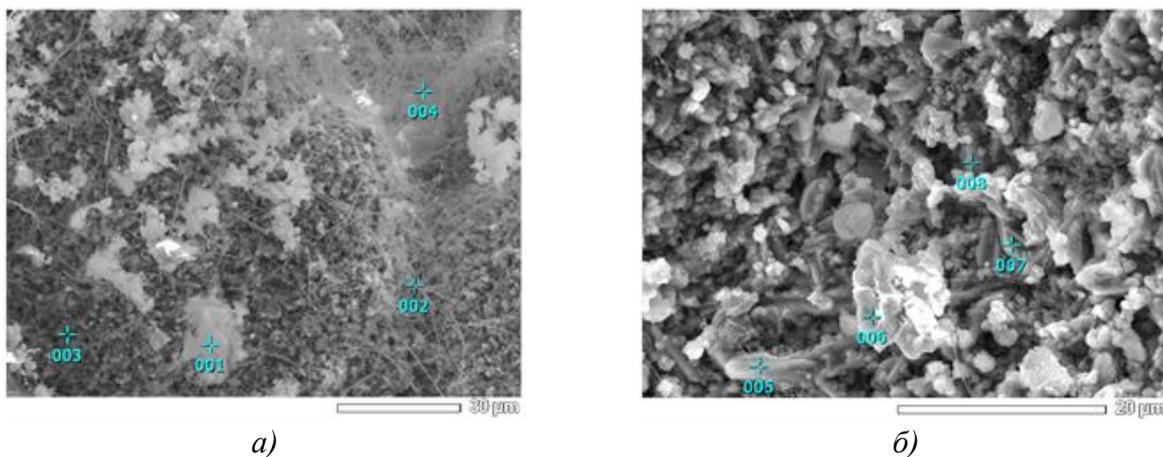


Рис. 3 Результаты энергодисперсионного анализа продуктов горения смеси « $3Ti+Al+2C$ » с заменой 30 % углерода на нанопорошок $AlN+5\%Na_3AlF_6$

Далее были проведены эксперименты на образцах массой 20 г. Исходная смесь (12,96 г Ti + 4,87 г Al + 2,17 г C) для получения МАХ-фазы состава Ti_3AlC_2 и смесь, в которой 20 % углерода было заменено на порошок нитрида алюминия марки СВС-Аз с примесью 5 % криолита (12,96 г Ti + 4,87 г Al + 1,74 г C + 0,43 г $(AlN+5\%Na_3AlF_6)$) были спрессованы в брикеты диаметром 40 мм до относительной плотности 0,4. Полученные брикеты сжигались на воздухе, после остывания подвергались шлифованию и раскалывались пополам. На рисунке 4 представлены поверхности излома образцов, полученных в результате двух экспериментов.



Рис. 4 Фотографии поверхности излома образцов без замены (а) и с заменой 20 % углерода на порошок $(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ (б)

Из представленных фотографий видно, что образцы, имевшие изначально одинаковые геометрические размеры стали отличаться по высоте. Образец, в котором 20 % было заменено на порошок $(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ имеет более мелкую и менее пористую структуру. На рисунке 5 представлены результаты микроструктурного анализа указанных образцов.

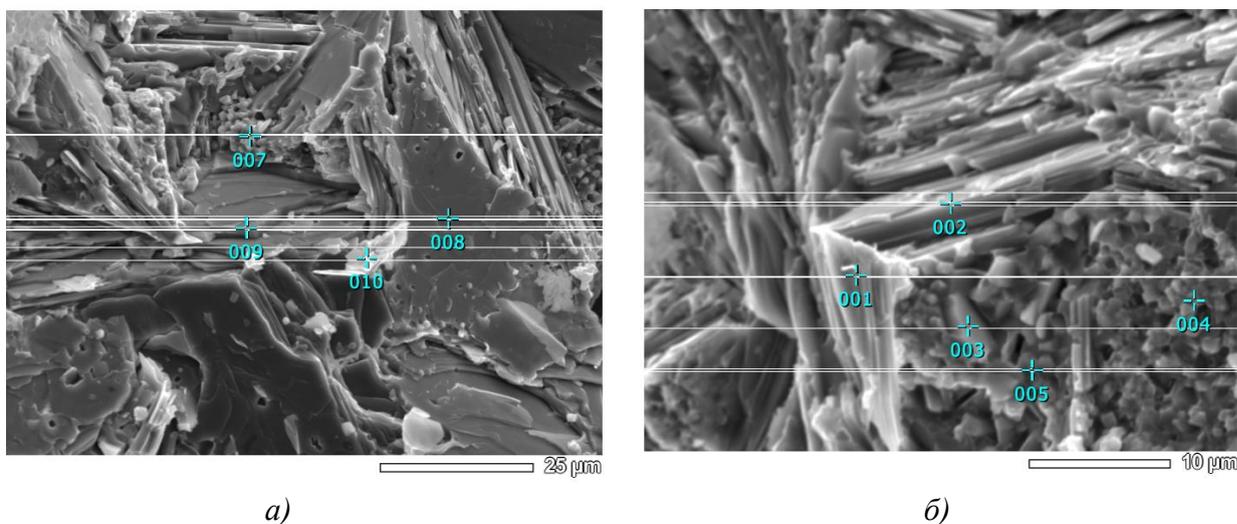


Рис. 5 Результаты микроструктурного анализа

Из представленных фотографий видно, что оба образца имеют типичную для МАХ-фаз микроструктуру в виде хаотично направленных пакетов пластин. Толщины пластин синтезированных МАХ-фаз также соизмеримы, размер пор у образца без добавления порошка $(AlN+5\%Na_3AlF_6)$ больше.

Таким образом, показано, что высокодисперсный порошок нитрида алюминия марки СВС-Аз может быть использован для получения МАХ-фаз в системе Ti–Al–N–C. В ходе экспериментов установлено, что с увеличением количества добавляемого порошка нитрида алюминия марки СВС-Аз снижается количество и размер пор в спеченном образце. Дальнейшие исследования возможности синтеза азотсодержащих МАХ-фаз в режиме

горения могут быть направлены на поиск оптимального соотношения между количествами азота и углерода.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сметкин А.А., Майорова Ю.К. Свойства материалов на основе МАХ-фаз // Вестник ПНИПУ, 2015. – Т. 17, № 4. – С. 120-138.
2. Радишевский В.Л., ЛепакOVA О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC // Вестник Томского государственного университета. Химия, 2015. – № 1. – С. 33-38.
3. Колесников С.И. Определение оптимальных условий синтеза в тройной системе Ti–Al–N для получения продуктов, содержащих наибольшее количество МАХ-фаз // Башкирский химический журнал, 2012. – Т. 19. – № 4. – С. 162-165.
4. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 2008. – No 1. – pp. 242-265. – DOI: 10.3103/ S1061386208040079.
5. Rogachev A.S., Mukasyan A.S., Combustion for Material Synthesis. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015. – XIV. – 406 p. – ISBN-13: 987-11-4822-3952-2.
6. Surucu G, Erkişi A. The first principles investigation of structural, electronic, mechanical and lattice dynamical properties of the B and N doped M_2AX type MAX phases $Ti_2AlB_{0.5}C_{0.5}$ and $Ti_2AlN_{0.5}C_{0.5}$ compounds. BORON, 2019 – No 3(1). – 24-32. –DOI: 10.30728/boron.333855.
7. Амосов Е.А., Ковалев Д.Ю., Латухин Е.И., Коновалихин С.В., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti–Al–C–B // Вестник Самарского государственного технического университета. Технические науки, 2017. – № 2(54). – С. 161-171.
8. Amosov A.P., Bichurov G.V., Bolshova N.F., Erin V.M., Makarenko A.G., Markov Yu. M. Azides as reagents in SHS processes / International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1992. – Vol. 1. – No 2. – pp. 239-245.
9. Titova Yu.V., Amosov A.P., Maidan D.A., Sholomova A.V., Bolotskaya A.V. SHS of ultrafine and nanosized powder of aluminum nitride using sodium azide and halide salt $(NH_4)_3AlF_6$ // Book of Abstracts XIV International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS 2017), September 25-28, 2017, Tbilisi, Georgia, 2017. – pp. 25-28.

СТРУКТУРА ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ В СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ

STRUCTURE OF THE BASIC CONDITION IN FERROELASTIC NANOPARTICLES

Нечаев В.Н.¹, Висковатых А.В.²

Nechaev V.N. and Viskovatykh A.V

¹ Россия, ВУНЦ ВВС «ВВА»

² Россия, Воронежский государственный технический университет, ostrogvisk@mail.ru

Наноразмерные материалы представляют большой интерес как с точки зрения изучения физических закономерностей в низкоразмерных системах, так и с практической стороны – с ними связаны поиски материалов с новыми свойствами. Основная причина отличия свойств наноразмерных материалов от свойств объемных аналогов связана с возрастанием доли атомов, чувствующих окружающую наночастицу среду, называемых в дальнейшем поверхностными. В результате изменяется баланс различных вкладов в свободную энергию материала и возможно изменение его основного состояния [1-3]. В работах [1-2] показано, что основное состояние сегнетоэлектрической наночастицы образующееся при фазовом переходе

из высокотемпературной парафазы - неоднородное доменоподобное. Под неоднородность параметра порядка имеется в виду изменение направления (знака) параметра порядка, а не изменение параметра порядка по величине. Подобная неоднородная структура зависит от температуры, формы и размера образца, граничных условий для параметра порядка, наличия внешних полей т.д. Такая же ситуация имеет место в тонких сегнетоэлектрических пленках [3]. Но наиболее изучено основное состояние в магнитных материалах, в частности во фрустрационных магнетиках [4-7].

Целью данного исследования является исследование структуры низкотемпературной фазы в сегнетоэластических наночастицах.

Термодинамический потенциал Φ сегнетоэластической наночастицы представляет собой сумму трех слагаемых: упругого потенциала Φ_1 , вклада Φ_2 в термодинамический потенциал, связанного с параметром порядка η , и слагаемого Φ_3 , учитывающего взаимодействие параметра порядка с упругими напряжениями.

$$\Phi_1 = \int \varphi_1(\vec{r}) dV = \int \frac{1}{2} s_{iklm} \sigma_{ik} \sigma_{lm} dV, \quad (1)$$

$$\Phi_2 = \int \varphi_2(\vec{r}) dV = \int \left(\frac{1}{2} \kappa (\nabla \eta)^2 - \frac{1}{2} \alpha \eta^2 + \frac{1}{4} \beta \eta^4 \right) dV, \quad (2)$$

$$\Phi_3 = \int \varphi_3(\vec{r}) dV = - \int \eta \sigma_{13} dV, \quad (3)$$

где s_{iklm} - тензор упругих податливостей, имеющий в изотропной упругой среде вид:

$$s_{iklm} = \frac{1}{2} [s_1 \delta_{ik} \delta_{lm} + s_2 (\delta_{il} \delta_{km} + \delta_{im} \delta_{kl})], \quad s_1 = -\frac{\nu}{E}, \quad s_2 = \frac{1+\nu}{E}, \quad (4)$$

s_1 и s_2 - две независимые компоненты выражаются через модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν , σ_{ik} - тензор упругих напряжений, α , β - коэффициенты разложения термодинамического потенциала в духе Ландау вблизи температуры ФП объемного сегнетоэластика, κ - корреляционная постоянная.

Кроме того, при записи выражений (1) - (3) предполагалось, что в результате ФП в материале возникает спонтанная (пластическая) сдвиговая деформация $u_{13}^{(p)}$, принимаемая за параметр порядка η , как в тригидроселените калия $KH_3(SeO_3)_2$. Это предположение объясняет вид выражения для Φ_3 .

Уравнения, описывающие распределение параметра порядка η и упругих напряжений σ_{ik} в образце, равно как и граничные условия к ним, получаются из условия равенства нулю первой вариации термодинамического потенциала $\delta\Phi = \delta\Phi_1 + \delta\Phi_2 + \delta\Phi_3 = 0$. При варьировании термодинамического потенциала Φ необходимо учитывать, что переменные σ_{ik} , от которых он зависит, не являются независимыми. Они связаны друг с другом дифференциальными соотношениями:

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_i} = 0, \quad (5)$$

которые являются уравнениями упругого равновесия. Другими словами, интересующая нас задача есть задача о нахождении условного экстремума функционала [8]. Учет этого обстоятельства, также как и статических граничных условий на поверхности пластины:

$$\sigma_{ik} n_k = F_i, \quad (6)$$

где \vec{F} - внешняя сила, приложенная к единице площади поверхности тела, \vec{n} - единичный вектор, направленный по внешней нормали к поверхности, может быть сделан стандартным методом неопределенных множителей Лагранжа. Тогда, в соответствии с этим методом, задача сводится к варьированию функционала $\hat{\Phi}$:

$$\hat{\Phi} = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \int \lambda_j^{(V)} \nabla_i \sigma_{ij} dV - \int \lambda_i^{(S)} (\sigma_{ik} n_k - F_i) dS \quad (7)$$

где $\lambda_j^{(V)}$, $\lambda_i^{(S)}$ - неопределенные множители Лагранжа, введенные с целью учета условий (5) и (6), и введено обозначение $\sigma_{ll} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ - след тензора напряжений σ_{ik} . Варьирование следует производить по независимым переменным: η , σ_{ik} , $\lambda_j^{(V)}$, $\lambda_i^{(S)}$. Приравнявая к нулю первую вариацию $\delta\hat{\Phi}$, получаем искомую систему уравнений:

$$-\kappa\Delta\eta - \alpha\eta + \beta\eta^3 - \sigma_{13} = 0, \quad (8)$$

$$s_1\sigma_{ll} + 2s_2\sigma_{ii} - \frac{\partial\lambda_i}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1,2,3 \quad (9)$$

$$4s_2\sigma_{12} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\lambda_1}{\partial x_2} + \frac{\partial\lambda_2}{\partial x_1} \right) = 0, \quad (10)$$

$$4s_2\sigma_{23} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\lambda_2}{\partial x_3} + \frac{\partial\lambda_3}{\partial x_2} \right) = 0, \quad (11)$$

$$4s_2\sigma_{13} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\lambda_1}{\partial x_3} + \frac{\partial\lambda_3}{\partial x_1} \right) - \eta = 0 \quad (12)$$

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\partial\sigma_{ji}}{\partial x_j} = 0, \quad i = 1,2,3 \quad (13)$$

и граничные условия к ним на поверхности образца Γ :

$$\left. \frac{d\eta}{dn} \right|_{\Gamma} = 0, \quad (14)$$

$$\left. (\lambda_j^{(V)} + \lambda_j^{(S)}) \right|_{\Gamma} = 0. \quad (15)$$

Равенства (9) - (12) позволяют установить, что множитель Лагранжа $\vec{\lambda}^{(V)}$ имеет смысл вектора перемещений \vec{u} .

Для непрерывности векторного поля перемещений \vec{u} необходимо выполнение условий совместности деформаций [8]:

$$e_{ilm} e_{kjn} \frac{\partial^2 u_{nm}}{\partial x_k \partial x_j} = 0, \quad (16)$$

где e_{ilm} - антисимметричный тензор 3-го ранга (тензор Леви-Чивиты).

Используя определяющие соотношения (9) - (12), условия совместности можно записать через напряжения и далее, учитывая в них уравнения упругого равновесия (13), получаем:

$$\Delta\sigma_{ik} + \frac{1}{1+\nu} \left(\frac{\partial^2 \sigma_{ll}}{\partial x_i \partial x_k} - \delta_{ik} \Delta\sigma_{ll} \right) = \mu \left(\delta_{k1} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial z} + \delta_{k3} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_i \partial x} + \delta_{i1} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_k \partial z} + \delta_{i3} \frac{\partial^2 \eta}{\partial x_k \partial x} - (\delta_{i1} \delta_{k3} + \delta_{i3} \delta_{k1}) \Delta\eta - \delta_{ik} \frac{\partial^2 \eta}{\partial z \partial x} \right). \quad (17)$$

Полученная система из шести уравнений для общего случая может быть сведена к двум в нашей постановке задачи. Первое уравнение это уравнение для компоненты σ_{13} тензора напряжений, непосредственно связанной с параметром порядка η :

$$\Delta\sigma_{13} + \frac{1}{1+\nu} \left(\frac{\partial^2 \sigma_{11}}{\partial x \partial z} \right) = -\mu \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} \right). \quad (18)$$

Второе уравнение получается в результате свертки выражения (17) по индексам i и k :

$$\frac{1-\nu}{1+\nu} \Delta\sigma_{11} = 2\mu \frac{\partial^2 \eta}{\partial x \partial z}. \quad (19)$$

Система уравнений (8), (18), (19) является полной относительно η , σ_{11} , σ_{13} , позволяющая решить поставленную задачу.

В качестве объекта исследования рассмотрим наночастицу в форме параллелепипеда, представляющего собой однородный сегнетоэластический кристалл, размером $30 \times 30 \times d$ nm, d - толщина (высота) наночастицы. Начало отсчета расположим в центре частицы, а ось Oz направим вдоль d .

Граничные условия рассмотрим в виде:

$$\eta|_{\Gamma} = 0, \quad \sigma_{11}|_{\Gamma} = 0, \quad \sigma_{13}|_{\Gamma} = 0. \quad (20)$$

Численные расчеты сделаны для кристалла $KH_3(SeO_3)_2$ с параметрами $T_0 = 211.6$ К, $\alpha_0 = 90.9 \cdot 10^6$ Н·м⁻²·К⁻¹, $\beta = 22 \cdot 10^{12}$ Н·м⁻², модуль сдвига $\mu = 10^{12}$ Н·м⁻², коэффициент Пуассона $\nu = 0.3$ [9, 10].

Аналогично доменоподобной картине в сегнетоэлектрических наночастицах в сегнетоэластической наночастице ниже температуры Кюри распределение пластической деформации также имеет доменоподобную структуру (рис.1b, 2). Как было показано, причиной разбиения сегнетоэлектрических частиц на домены является деполаризующее электрическое поле. В случае же сегнетоэластической частицы этой причиной являются упругие поля. При $d \leq 8$ nm фазовый переход при температуре Кюри происходит в однодоменное состояние (рис.1a). При 9 nm $\leq d \leq 12$ nm наблюдается двухдоменное состояние: разбивка на домены происходит в направлении оси Oz (рис 1b). Для $d \geq 13$ nm наблюдается трехдоменное и более состояние (рис.2). Разбиение кристалла на домены в направлении оси Oz в данной модели происходит, с одной стороны, из-за вида функционала Φ_3 . А с другой из-за меньшей толщины платины d по сравнению с другими размерами. При увеличении d следует ожидать разбиения на домены в направлении оси Ox , поскольку в данном случае количество доменов будет меньшим и, соответственно меньшим будет вклад от энергии междоменных стенок (1).

Разбиение кристалла на домены в направление оси Oy не происходит, поскольку отсутствует проекция компоненты параметра порядка на эту ось.

Данная задача рассматривалась при условии жесткого закрепления границ сегнетоэластической наночастицы. В случае, когда поверхности наночастицы $z = \pm d/2$ имеет возможность свободно плоско-параллельно перемещаться относительно друг друга при фазовом переходе, то реализуется однодоменное состояние в полном соответствии с классическими представлениями [11].

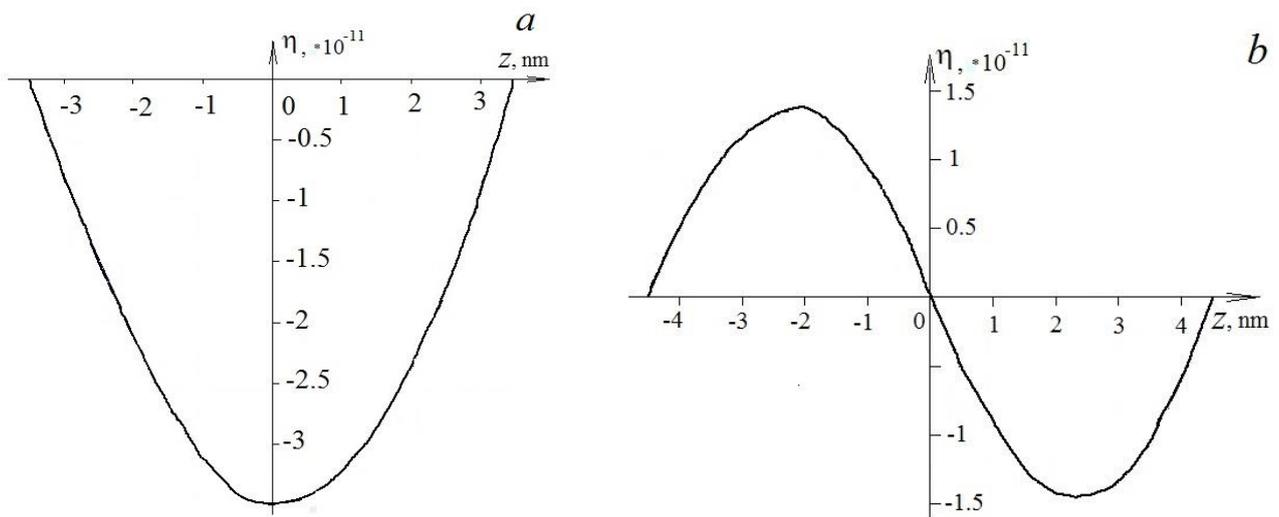


Рис.1 Распределение параметра порядка при $d = 7\text{nm}$ (a) и $d = 10\text{nm}$ (b).

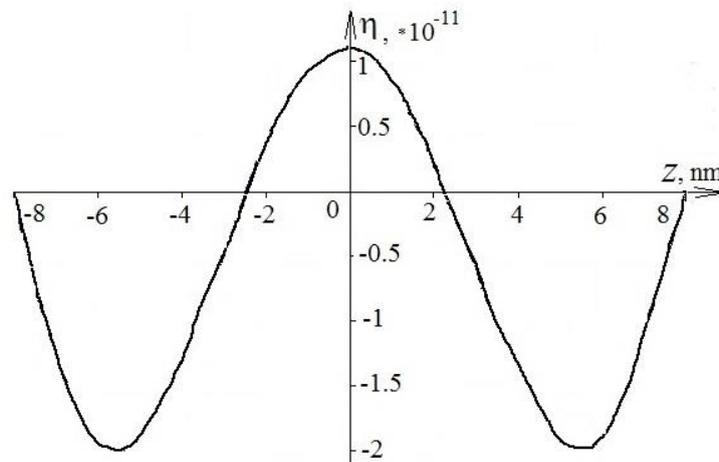


Рис.2 Распределение параметра порядка при $d = 16\text{nm}$.

В заключение отметим, что на формирование доменной структуры сегнетоэластической наночастицы помимо размера, формы и подвижности границ, безусловно, должны оказывать влияние следующие параметры. Это граничные условия для параметра порядка, наличие напряжений на границах наночастицы, термические напряжения, обусловленные прежде всего технологией получения, наличие и концентрация дефектов и другие. Все это усложняет анализ таких состояний и является объектами будущих исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Нечаев В.Н., Висковатых А.В., Об изменении механизма фазового перехода в сегнетоэлектрическом включении нанокompозита сегнетоэлектрик - диэлектрик в зависимости от его размеров // ФТТ, 2015, том 57. № 4. С.704-709.
2. Нечаев В.Н., Висковатых А.В., Неоднородные поляризованные состояния в сегнетоэлектрических включениях в нанокompозите сегнетоэлектрик-диэлектрик // Известия вузов. Физика, 2018, том 61. № 2. С.12-18.
3. Нечаев В.Н., Шуба А.В., О неоднородных поляризованных состояниях вблизи точки фазового перехода в тонкой сегнетоэлектрической пленке // ФТТ, 2018, том 60. № 7. С. 1322-1327.

4. Васильев А.Н., Маркина М.М., Попова Е.А., Спиновая щель в низкоразмерных магнетиках // Физика низких температур, 2005, том 31. С.272-299.
5. Кассан-Оглы Ф.А., Прошкин А.И., Фрустрации и упорядочение в магнитных системах различной размерности // ФТТ, 2018, том 60. № 6. С.1078-1085.
6. Камиллов И.К., Муртазаев А.К., Алиев Х.К., Исследование фазовых переходов и критических явлений методами Монте-Карло // УФН, 1999, том 169. № 7. С.773–795.
7. Доценко В.С., Критические явления в спиновых системах с беспорядком // УФН, 1995, том 165. № 5. С.481–528.
8. Ванько В.И., Ермошина О.В., Кувыркин Г.Н., Вариационное исчисление и оптимальное управление. - М. : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006. - 487 с.
9. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С., Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Л. : Наука, 1971. - 476 с.
10. Гриднев С.А., Кудряш В.И., Шувалов Л.А., Петли механического гистерезиса в кристаллах $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ // Изв. АН СССР. Сер. Физ., 1979, том 43. № 8. С.1718-1722.
11. Nechaev V.N., Viskovatykh A.V., Features of phase transitions in ferroelastic thin plates // Ferroelectrics, 2013, vol 444. № 1. P. 26-32.

**О СПЕКТРЕ КОЛЕБАНИЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В
НАНОКОМПОЗИТЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК-ДИЭЛЕКТРИК
ON THE OSCILLATION SPECTRUM OF FERROELECTRIC INCLUSIONS IN A
FERROELECTRIC-DIELECTRIC NANOCOMPOSITE**

Нечаев В.Н.¹, Висковатых А.В.²
Nechaev V.N. and Viskovatykh A.V.
¹ Россия, ВУНЦ ВВС «ВВА»

² Россия, Воронежский государственный технический университет, ostrogvisk@mail.ru

Спектр колебаний материала определяет многие важные его термодинамические и кинетические характеристики, такие как теплоемкость, теплопроводность, электропроводность, акустические и оптические свойства и т.д. [1]. В композитном материале вследствие наличие в матричной фазе включений другой фазы, происходит кардинальная перестройка спектра колебаний. Изучение особенностей спектра колебаний нанокompозита сегнетоэлектрик-диэлектрик, необходимых для выяснения ряда принципиальных вопросов их поведения, представляет собой цель настоящей работы.

Рассмотрим представительскую ячейку композиционного материала, представляющую собой параллелепипед из диэлектрика с расположенной в центре его сегнетоэлектрической частицей. Для данной представительской ячейки исходим из лагранжиана вида:

$$L = \int_V \left\{ \frac{1}{2} \mu \dot{P}^2 - \kappa \frac{1}{2} (\vec{\nabla} P)^2 + \frac{1}{2} \alpha P^2 - \frac{1}{4} \beta P^4 \right\} dV + \int_S \left\{ \frac{1}{2} \alpha_S P^2 \right\} dS, \quad (1)$$

где μ массовый коэффициент для колебаний поляризации, $P = \{0, 0, P_z\}$ - z-вая компонента вектора поляризации \mathbf{P} , играющая роль параметра порядка при фазовом переходе; α , β - коэффициенты в разложении Ландау термодинамического потенциала сегнетоэлектрического кристалла; $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$, T_C - температура фазового перехода массивного сегнетоэлектрика, T - текущая температура композита, κ - корреляционная постоянная, α_S - коэффициент при

квадратичном слагаемом, характеризующий параметр порядка на границе [2]. Интегрирование берется по объему V и поверхности S сегнетоэлектрической частицы.

Массовый коэффициент μ для колебаний поляризации оценивается как

$$\mu = \frac{m_e}{e^2 N}, \quad (2)$$

где m_e - масса элементарной ячейки, N - число ячеек в единице объема. Оценки μ для ТГС дают: $\mu \approx 0,8 \cdot 10^{-23} \text{сек}^2$ [3].

Варьируя выражение (1), получаем уравнение, описывающее колебания сегнетоэлектрической наночастицы, и граничное условие к нему:

$$m\ddot{P} - \kappa\Delta P - \alpha P + \beta P^3 = 0, \quad M \in D, \quad (2)$$

$$\kappa \frac{\partial P}{\partial n} + \alpha_S P = 0, \quad Q \in \Gamma, \quad (3)$$

где $P(M) = P(x, y, z), x, y, z \in D; P(Q) = P(x, y, z), x, y, z \in \Gamma, \bar{D} = D \cup \Gamma$ - область пространства, занимаемого наночастицей, с границей Γ . $\frac{\partial P}{\partial n}$ - производная по нормали к поверхности Γ , внешней по отношению к области D .

Для стационарных колебаний $P = p e^{-i\omega t}$ уравнение (2) принимает вид:

$$-m\omega^2 p - \kappa\Delta p - \alpha p = 0. \quad (4)$$

Граничное условие (3) при этом не изменяется.

Задача о нахождении спектра колебаний сегнетоэлектрических включений в нанокompозите, ставится как задача на собственные значения.

Уравнение (4) есть уравнения на собственные значения относительно параметра $\lambda = \alpha + m\omega^2$. Решая задачу (3)-(4), получаем набор собственных функций $\{p_n\}$ и собственных значений $\{\lambda_n\}$. Наинизшее собственное значение λ_0 отвечает фазовому переходу и определяет смещение температуры фазового перехода. Более высокие собственные значения определяют собственные частоты ω_n колебаний наночастицы:

$$\omega_k = \sqrt{\frac{\lambda_k - \alpha}{m}}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (5)$$

Собственные частоты ω_n зависят от температуры согласно (5), от размеров и формы наночастиц. В работе рассмотрена сегнетоэлектрическая частица эллиптической формы и частицы наиболее простых геометрий (шарообразной, цилиндрической форм, параллелепипед), для которых решением можно получить в общем виде через функции Бесселя. Проанализирован спектр колебаний в зависимости от размера, формы частиц и граничных условий для поляризации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества. – М.: Наука, 1973. 327с.
2. Нечаев В.Н., Шуба А.В., Висковатых А.В., О параметрах, определяющих особенности фазовых переходов в композиционных материалах // Известия ВУЗов. Физика, 2015, том 58. № 5. С.114–118.
3. Иона Ф., Ширане Д., Сегнетоэлектрические кристаллы, пер. с англ. - М. : Наука, 1965. 555с.

**ТЕПЛОПРОЧНЫЙ И ИЗНОСОСТОЙКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВОЙ МЕДИ ДЛЯ ТРУЩИХСЯ ДЕТАЛЕЙ
ВЫСОКОФОРСИРОВАННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ
HEAT-STRENGTH AND WEAR-RESISTANT COMPOSITE MATERIAL
ON THE BASIS OF POWDER COPPER FOR FRICTION PARTS
OF HIGH-FORCED INTERNAL COMBUSTION ENGINES**

Владими́рова Ю.О., Шалунов Е.П.

Vladimirova Yu.O., Shalunov E.P.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное общеобразовательное учреждение
высшего образования «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова»,
yulivladimirova@mail.ru*

Одним из наиболее ответственных органов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) является газораспределенный механизм (ГРМ). В ходе обеспечения строго определенной последовательности и заданной продолжительности протекания процессов впуска топлива и выпуска продуктов его сгорания (газов) в рабочем цикле двигателя температура нагрева клапана может достигать 927...1002°C [1]. При этом у клапанов без внутренней полости охлаждения 70...80% теплоты отводится через опорную поверхность головки к седлу, 15...20% теплоты отводится к стержню клапана, а от него – к направляющей втулке. Таким образом, температура седла в зоне его контакта с головкой клапана может достигать более 900°C [1-3]. Очевидно, температура по высоте направляющей втулки в направлении удаления от головки клапана снижается, однако, может достигать 700°C. К тому же, клапан, осуществляя возвратно-поступательное движение, подвергает механическому износу направляющую втулку, вдоль которой осуществляет движение.

Клапаны для ГРМ изготавливают из специальных жаропрочных сталей и для предотвращения износа их, как правило, подвергают различным методам термической и термохимической обработки.

Что касается, направляющих втулок клапанов, то тут дела обстоят значительно сложнее. Как показывает анализ литературных источников [1-5], чаще всего направляющие втулки клапанов газораспределительного механизма изготавливаются (в зависимости от мощности и скоростных характеристик двигателей) из серых перлитных и отбеливающих чугунов, клапанных аустенитных сталей и спеченных материалов на основе железа, компактных и спеченных материалов на основе меди, а также композиционных материалов. При этом в последнее время все более актуальными становятся вопросы увеличения мощности двигателей. Для того, чтобы удовлетворить данное требование, автомобильная промышленность испытывает острую необходимость в использовании жаро- и износостойких экологически чистых материалов, имеющих так же более высокие триботехнические свойства для деталей, испытывающих высокие температурные и прочностные нагрузки. В частности, необходимы материалы, которые обладают температурой рекристаллизации не менее 800°C, теплопроводностью - не менее 15% от теплопроводности меди, коэффициентом линейного температурного расширения - не более $17 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при 20...100°C и $23,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при 700...800°C, интенсивностью изнашивания - не более $5 \cdot 10^{-11}$, а также твердостью и прочностью при этих температурах, более высокими, чем у чугунов, сталей и алюминия [6-7].

В связи с вышеизложенным, традиционные материалы в указанных деталях ГРМ подвергаются пересмотру. Так, используемые для данных целей серые чугуны с перлитной структурой (G1), с перлитной структурой и повышенным содержанием фосфора (G2), а так же с перлитной структурой, повышенным содержанием фосфора и более высоким содержанием хрома (G3) хотя и отличаются хорошей износостойкостью и в некоторой степени подходят для направляющих втулок, однако, интенсивно изнашивают сам клапан. К тому же эти материалы нельзя назвать теплоотводящими. В связи с этим, например, в Японии такие чугуны

интенсивно заменяются на спеченные композиционные материалы, которые уже занимают более чем 70% внутреннего рынка в производстве направляющих втулок клапанов [4].

В работе [6] предлагается использовать для направляющих втулок клапанов железные порошки на основе быстрорежущей стали HSS, которые впоследствии предлагается подвергнуть контактной инфильтрации медью. Так же известен опыт применения [7] спеченных материалов системы Fe-Cu-C для направляющих втулок клапанов. Одним из существенных недостатков данных материалов является их высокая пористость, что затрудняет их механическую обработку. Так же из-за высокого коэффициента линейного температурного расширения уменьшается зазор между штоком клапана и направляющей, что в свою очередь может привести к такому явлению, как заедание клапана в направляющей.

Широкое применение в направляющих втулках клапанов нашли сплавы на основе меди, например, сложнoleгированная латунь CuZn40Al2 PTL2101 (известно применение в направляющих втулках скоростных российских двигателей АО «АвтоВАЗ»), а так же сплав CuNi2Si F65 (используется в двигателях внутреннего сгорания, производимых компаниями Motoren- und Turbinen Union Friedrichshafen G.m.b.H. и PORSCHE AG). Однако эти материалы обладают ограниченной жаропрочностью, в связи с чем сфера применения данных материалов резко сокращается.

Тем не менее, идея использования именно медных материалов, которые обладали бы высокой температурой рекристаллизации (более 800°C), высокой твердостью и прочностью при этих температурах, лучшей, чем у чугунов и сталей теплопроводностью и износостойкостью трущейся пары в условиях агрессивных сред, является очень актуальной.

У вышеприведенных дисперсионно-твердеющих медных сплавов прочностные характеристики сохраняются лишь до температур, равных $(0,5 \dots 0,6)T_{пл}$, а уже при $0,7T_{пл}$ они приближаются к прочностным характеристикам чистой меди. В связи с этим одним из наиболее перспективных направлений в области создания теплопрочных и жаростойких медных материалов является движение в сторону получения дисперсно-упрочненных материалов на основе порошковой меди, так как в отличие от дисперсионно-твердеющих сплавов, где существование мелкодисперсной фазы-упрочнителя зависит от температуры (при высоких температурах она растворяется в матрице), дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДУКМ) содержат мелкодисперсные равномерно распределенные тугоплавкие частицы (дисперсоиды), которые не растворяются в матрице и не взаимодействуют с ней вплоть до температуры ее плавления. Известно, что у дисперсно-упрочненных медных материалов, дисперсоиды которых имеют размеры менее 100 нм, непрерывно растет коэффициент упрочнения с повышением температуры вплоть до $0,9 \dots 0,95$ температуры плавления меди [8].

Для получения теплопрочных дисперсно-упрочненных композиционных материалов на основе порошковой меди различного назначения в Объединенной научно-исследовательской лаборатории качества, обрабатываемости и композиционных материалов (ОНИЛКОМ) Чувашского государственного университета с середины 80-х годов прошлого столетия с успехом используется метод реакционного механического легирования (РМЛ) в высокоэнергетических шаровых мельницах – атриторах [9-12]. Разработанные медные ДУКМ изготавливаются на 4-х предприятиях в России и реализуются в стране и за рубежом под товарным знаком ДИСКОМ® [13].

Данный метод был так же использован авторами для получения приведенного в настоящей работе теплопрочного и износостойкого дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе порошковой меди системы Cu-Al-C-O. Особенность метода РМЛ состоит в том, что при его использовании не требуются какие-либо ультрадисперсные или, тем более, нанодисперсные порошки упрочняющих соединений, в частности, оксидов, чтобы их диспергировать в медную матрицу материала и там равномерно распределить. Необходимые химические соединения (фазы) образуются непосредственно в

процессе проведения РМЛ в результате осуществления твердофазных реакций (механохимического синтеза) между заранее введенным в медный порошок металлом, на основе которого требуется получить химическое соединение, и химическим элементом, который выступит в качестве окислителя этого металла. Так как структура дисперсно-упрочненного материала полученного данным методом подчиняется правилу Шарпи, материал будет иметь низкий коэффициент трения, что в данном случае особенно важно.

Для получения требуемого медного композиционного материала, упрочненного дисперсными частицами оксида алюминия, были получены и исследованы материалы с содержанием алюминия (в виде стандартного порошка технического алюминия ПП-1 ГОСТ 5592-71) в исходной порошковой шихте 2% масс., 3% масс. и 4% масс. При этом варьировали содержанием углерода (в виде порошка карандашного графита ГК-3 ГОСТ 4404-78), исходя из расчета: на 1 массовую долю алюминия – 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 массовых долей углерода. В качестве матричного материала использовали электролитический медный порошок ПМС-1 ГОСТ 4960-75. После РМЛ полученные гранулы материала подвергали холодному прессованию, нагреву и горячему прессованию (экструзии) в прутковый полуфабрикат.

Как показали соответствующие испытания, наилучшей комбинацией таких характеристик, как твердость, относительное удлинение, температура рекристаллизации и теплопроводность обладает материал с содержанием алюминия 3% масс. и 0,9% масс. углерода. Поэтому все дальнейшие испытания проводились именно на таком материале. Основные его физико-механические свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства разработанного композиционного материала на основе порошковой меди системы Cu-Al-C-O

№№	Технические характеристики	Значение
1.	Абсолютная плотность, кг/м ³	8100
2.	Температура плавления, °С	1080
3.	Температура рекристаллизации, °С	1000
4.	Удельная теплоемкость, Дж/кг·°С: -при 25°С -при 400°С	411 466
5.	Теплопроводность в направлении прессования, Вт/м·°С: -при 25°С -при 400°С	65,0 56,4
6.	Коэффициент линейного термического расширения, $\times 10^6$ 1/°С: - при 20...100°С - при 600...700°С	17,0 22,6
7.	Твердость по Бринеллю НВ 5/750/30	230
8.	Предел прочности при растяжении, МПа: -при 25°С -при 600°	836 131
9.	Относительное удлинение, %: -при 25°С -при 600°С	2,5 1,0
10.	Относительное сужение, %: -при 25°С -при 600°С	4,3 3,3
11.	Предел прочности при сжатии в направлении прессования, МПа	1022
12.	Относительная осадка до разрушения при сжатии в направлении, поперечном прессованию, %	25
14.	Модуль нормальной упругости, МПа	110000
15.	Модуль сдвига, МПа	39600

Как следует из таблицы 1, температура рекристаллизации разработанного материала составляет 1000°C, что выше температуры нагрева направляющих втулок клапанов ДВС, а его «горячая» твердость при равных температурах испытаний выше аналогичной характеристики жаропрочных бронз. В связи с этим, данный материал можно считать теплопрочным.

Теплопрочность указанного материала объясняется, прежде всего, его тонкой структурой, состоящей, как показали соответствующие исследования, из меди, α -Cu (Al), динамически термостабильных частиц γ -Al₂O₃, а также остаточного углерода. В результате осуществления механохимического синтеза в процессе РМЛ алюминий и кислород воздуха в рабочей камере атритора образовывали оксид алюминия γ -Al₂O₃, средний размер частиц которого, в зависимости от режимов обработки, находился в диапазоне 32...46 нм.

Благодаря процессу интенсивной пластической деформации, развивавшейся при обработке исходных порошковых композиций в атриторе, медная матрица этих материалов имела чрезвычайно выраженную субзеренную структуру с размером субзерен от 80 нм до 150 нм. Приведенные выше параметры составляющих тонкой структуры полученного дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе порошковой меди позволяют отнести его к классу объемных наноструктурных материалов [14].

Для подтверждения целесообразности применения разработанного материала в направляющих втулках клапанов были проведены триботехнические испытания пары трения «направляющая втулка – клапан», где направляющие втулки изготавливались из разработанного материала и серого чугуна Gh 1051, применявшегося во многих ДВС, например, в двигателях компании FIAT.

В качестве контртела использовали выпускные клапаны с ионно-азотированным стержнем и исходной шероховатостью Ra = 0,92...1,25 мкм. Дозировку смазки осуществляли как в реальном двигателе - серийными маслоотражательными колпачками. Температуру смазки поддерживали на уровне 121±0,5°C. Ход клапана составлял 11 мм. Частота возвратно-поступательного движения клапана была равна 1500 цикл./мин. Продолжительность испытаний одной пары составляла 4 ч.

В таблице 2 приведены полученные при испытаниях значения весового износа пары трения «направляющая втулка – клапан».

Таблица 2. Весовой износ направляющих втулок из медного наноструктурного материала и серого чугуна Gh 1051 при их работе в паре с ионно-азотированным клапаном

Материал направляющей втулки	№ пары трения	Весовой износ, мг	
		направляющей втулки	клапана
Медный композиционный материал	1	0,30	0,10
	2	0,15	0,15
	3	2,65	0,85
	4	0,15	0
Среднее значение:		0,81	0,28
Серый чугун Gh 1051	1	4,80	1,20
	2	0,65	0,75
	3	0,95	0,35
Среднее значение:		2,13	0,77

Из таблицы 2 видно, что весовой износ направляющих втулок из разработанного материала 2,63 раза ниже, чем у направляющих втулок из серого чугуна. Износ самого клапана стал меньше в 2,75 раза. Эти результаты испытаний свидетельствуют, что разработанный теплопрочный композиционный материал на основе порошковой меди можно отнести так же к износостойким материалам.

Учитывая полученные физико-механические и эксплуатационные свойства разработанного в настоящей работе дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе порошковой меди с содержанием в нем 0,9 % масс. алюминия и 0,3 % масс. углерода, представляется возможным рекомендовать данный материал для использования его в направляющих втулках клапанов двигателей внутреннего сгорания высокофорсированных двигателей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Вырубов Д.Н. Двигатели внутреннего сгорания: Конструирование, расчет на прочность поршневых и комбинированных двигателей: учебник для вузов / Д.Н. Вырубов, С.И. Ефимов, Н.А. Иващенко [и др.]; под ред. А.С. Орлина, М.Г. Круглова. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1984. – 384 С.
2. Myagkov L.L. Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance / L.L. Myagkov, K. Mahkamov, N.D. Chainov, I. Makhkamova // Towards Zero Carbon Transportation. – 2014. – pp. 370-392.
3. Луканин В.Н. Двигатели внутреннего сгорания. Динамика и конструирование: учебник для вузов. Кн. 2 / В.Н. Луканин, И.В. Алексеев, М.Г. Шатров [и др.]; под ред. В.Н. Луканина, М.Г. Шатрова. – 3-е изд. перераб. - М.: Высш. шк., 2007. - 400 с.
4. Kawata H. Recent trends in head resistant / wear resistant sintered alloys / H. Kawata, K. Maki // Hitachi Powdered Metals Technical Report. - 2007. - No. 6. - pp. 2-11.
5. Van Basshuysen R. Handbuch Verbrennungsmotor: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Perspektiven / R. van Basshuysen, F. Schäfer; 8. überarbeitete Auflage. - Wiesbaden: Springer Vieweg, 2017. – 1385 S.
6. Madej M. High speed steel based composites with iron additions / M. Madej // Archives of Metallurgy and Materials. - 2008. - No. 53 (3).- pp. 839-845.
7. Narasimhan L. Valve Guide for High Temperature Applications / L. Narasimhan, S. Shubhayu, S. Birler, M. Goto, A. Rodrigues // SAE International Journal of Materials and Manufacturing. – 2008. – No. 1.- pp. 516-520.
8. Бестерци М. Закономерности деформации и разрушения дисперсноупрочненных материалов на основе меди, алюминия и серебра / М. Бестерци, М. Шлесар, К. Пеликан. – В кн.: Структура и прочность порошковых материалов; под ред. С.А. Фирстова, М. Шлесара. – Киев: Наукова думка, 1993. – С.112-140.
9. Шалунов Е.П. О механизмах формирования структуры и свойств композиционных материалов системы Cu-Al-C-O, получаемых на основе метода реакционного механического легирования / Е.П. Шалунов, В.М. Смирнов // Вестник Чувашского университета. Естественные и технические науки. - 2013. - № 3. - С.314-322.
10. Shalunov E.P. Development, production and application of DISCOM[®] copper nanocomposites as highly resource electrode and electric contact materials / E.P. Shalunov, A.L. Matrosov, L. Chen: Proc. of Int. Powder Metallurgy Congress «EURO PM2008» (Mannheim, 2008, sept. 29 - oct.1). vol. 1. Shrewsbury: EPMA, 2008.- pp. 113-119.
11. Владимирова Ю.О. Разработка технологии изготовления биметаллических разверток вкладышей тяжело нагруженных подшипников скольжения / Ю.О. Владимирова, Е.П. Шалунов, В.М. Смирнов, И.Е. Илларионов [и др.] // Проектирование и перспективные технологии в машиностроении и металлургии: материалы II-ой Республ. науч.-практ. конф. – Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. - С. 166-173.

12. Владимирова Ю.О. Разработка жаропрочных и износостойких наноструктурных материалов на основе порошковой меди для поршней литейного оборудования / Ю.О. Владимирова, Е.П. Шалунов, И.Е. Илларионов // Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы - 2018 (МНТК «ИМТОМ-2018»): Матер. IX Межд. науч.-техн.конф., Казань, 2018. - С. 23-27.
13. Шалунов Е. П. Жаро- и износостойкие медные гранулированные композиционные материалы с механохимически синтезированными упрочняющими наночастицами ДИСКОМ® и высокоресурсная продукция из них / Е.П. Шалунов // Нанотехника. - 2007. - № 1 (9). - С.69-78.
14. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р.З. Валиев, И.В. Александров. – М.: ЛОГОС, 2000. - 272 С.

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ,
НАПОЛНЕННЫХ ГРАФЕНОПОДОБНЫМИ ЧАСТИЦАМИ
COMPUTER SIMULATIONS OF POLYMER NANOCOMPOSITES FILLED WITH
GRAPHENE-LIKE PARTICLES**

Волгин И.В., Назарычев В.М., Глова А.Д., Ларин С.В., Kenny J.M., Люлин С.В.
Volgin I.V., Nazarychev V.M., Glova A.D., Larin S.V., Kenny J.M., Lyulin S.V.
Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, s.v.lyulin@gmail.com

Свойства композиционных материалов, получаемых в результате добавления наночастиц к полимерам, могут существенно превосходить свойства ненаполненных полимеров и традиционных композиционных материалов, содержащих макроскопические частицы наполнителя. В настоящее время существует большое число работ, связанных с исследованием композиционных материалов, наполненных углеродными наночастицами различного типа (фуллерены, углеродные нанотрубки, графен), однако их коммерциализация затруднена из-за достаточно высокой стоимости используемых в них углеродных нанонаполнителей и сложности создания таких нанокompозитов.

Решение данных проблем связано как с оптимизацией процессов производства композитов, так и с поиском альтернативных типов углеродных нанонаполнителей. С этой точки зрения одним из перспективных классов соединений являются асфальтены. Данные наночастицы относятся к тяжелым компонентам нефти, утилизация которых представляет актуальную задачу нефтехимии. Размер асфальтенов составляет порядка нескольких нанометров, а их молекулярная структура содержит плоские фрагменты, состоящие из нескольких ароматических циклов, что позволяет рассматривать их в качестве нанонаполнителя, близкого по структуре к графену. Изучение возможности использования асфальтенов в качестве нового типа природных нанонаполнителей может позволить решить вопрос об их утилизации. В то же время применение асфальтенов для наполнения полимерных связующих открывает широкие возможности для создания новых полимерных материалов с контролируемыми эксплуатационными свойствами.

Целью данной работы являлось определение целесообразности использования асфальтенов как нового класса углеродных нанонаполнителей для нанокompозитов на основе различных термопластичных связующих. Для этого с использованием методов компьютерного моделирования было проведено исследование структурных, теплофизических, механических и динамических свойств нанокompозитов на основе различных термопластичных полимеров. В частности, были рассмотрены нанокompозиты на основе широко используемых термопластов общего назначения, таких как изотактический полипропилен (ПП) и изотактический полистирол (ПС), а также нанокompозиты на основе

термопластичного кристаллизующегося полиимида (ПИ) Р-ОДФО, синтезированного в ИВС РАН, и являющегося перспективным ПИ для промышленного применения.

Полученные результаты показали, что добавление асфальтенов не приводит к ухудшению теплофизических (T_g) и механических свойств (предела текучести и модуля упругости) нанокомпозитов. Результаты исследования трансляционной подвижности компонентов нанокомпозитов (полимерных цепей и молекул асфальтенов) при повышенных температурах показали, что увеличение массовой доли асфальтенов в системах на основе ПС и ПИ приводит к повышению подвижности полимерных цепей, что косвенно свидетельствует о пластифицирующем эффекте асфальтенов. При этом наибольший эффект наблюдается в нанокомпозитах на основе ПИ, т.е. полимера с ароматическими группами, входящими в состав основной цепи. Таким образом, результаты работы показали, что использование асфальтенов в качестве наноаппендера может облегчить создание новых полимерных композиционных материалов, не уступающих по свойствам ненаполненным образцам полимеров.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.613.21.0069, уникальный идентификатор проекта RFMEFI61317X0069). Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова и центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru/>, а также суперкомпьютеров Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ

STUDY OF THE EFFECT OF CARBON NANOTUBES FUNCTIONALIZATION ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF POLYMER COMPOSITES

Гарипов Р.Р.¹, Хантимеров С.М.¹, Сулейманов Н.М.^{1,2}, Шустов В. А.¹

Garipov R.R., Khantimerov S.M., Suleimanov N.M., Shustov V.A.

¹Россия, КФТИ-обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН,
ranis@kfti.knc.ru

²Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», *gari_rtrf@mail.ru*

В настоящее время вопросам создания новых материалов, обладающих высоким уровнем функциональных свойств, уделяется большее внимание. Одним из подходов, применяемых для создания таких материалов, является легирование различных материалов мелкодисперсными наполнителями (сажа, графит, углеродные нанотрубки, металлические частицы). Наиболее перспективными из них являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые позволяют менять как прочностные характеристики конструкционных полимеров, так и в широких пределах электропроводность полимерной матрицы [1]. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам, а также высокому аспектному соотношению (отношение длины к диаметру) УНТ, их добавление к полимерной матрице в количестве на уровне 0,1% вызывает повышение электропроводности полученного композита на 8-10 порядков. При этом

появляется перколяционный характер проводимости материала, согласно которому при малом содержании проводящей добавки перенос заряда осуществляется по небольшому количеству проводящих каналов, образующихся при контакте частиц наполнителя [2].

Основной проблемой создания композиционных материалов с применением углеродных нанотрубок является сложность их распределения в объеме модифицируемого материала. Данная сложность обусловлена склонностью нанотрубок к агломерированию, и в определенной степени, наличием примесей (металлический катализатор, используемый в процессе синтеза УНТ, и различные формы углерода, которые являются нежелательным побочным продуктом процесса синтеза). Агломерирование УНТ происходит из-за электростатического взаимодействия отдельных углеродных нанотрубок. Поэтому получение композиционных материалов с применением УНТ, в качестве модифицирующей добавки, требует создания методов предварительной обработки нанотрубок и способов их введения в матрицу материала.

Наиболее эффективным методом предварительной обработки углеродных нанотрубок в настоящее время считается термохимическая обработка. Термохимическая обработка позволяет с одной стороны снизить количество примесей в материале, с другой – снизить поверхностную энергию УНТ за счет прикрепления различных функциональных групп к местам дефектов [3-5].

Целью данной работы является получение новых знаний о влиянии функционализации многостенных углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства конечного композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и функционализированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

Процесс термохимической обработки образцов нанотрубок осуществлялся жидкофазным окислением в различных окислителях с применением ультразвуковой ванны в течение 1,5 часов при температуре 70 °С при ультразвуковом воздействии, после чего окисленные нанотрубки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной рН и высушивали путем выпаривания остатков жидкости. Химические реактивы, использованные в работе, производства компании «Merck» категории «ХЧ».

Таблица 1. Наименования образцов с описанием состава окислителей

№ образца	Способ обработки
1	Исходные МУНТ
2	Обработка в концентрированной H ₂ O:HNO ₃ в соотношении 1:1
3	Обработка в растворе H ₂ O:HCl в соотношении 1:1
4	Обработка в растворе H ₂ O: HNO ₃ :HCl в соотношении 2:1:1
5	Обработка в растворе HNO ₃ : H ₂ O ₂ в соотношении 1:1
6	Обработка в растворе HCl:H ₂ O ₂ в соотношении 1:1

Исследование структуры МУНТ и оценка изменения содержания частиц катализатора проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-7 в обычной геометрии Брегга-Брентано ($\theta - 2\theta$) с излучением CuK α (с бета-фильтром, режим трубки 40 кВ/20 мА).

На рисунке 1 представлены дифрактограммы исходных и функционализированных образцов МУНТ.

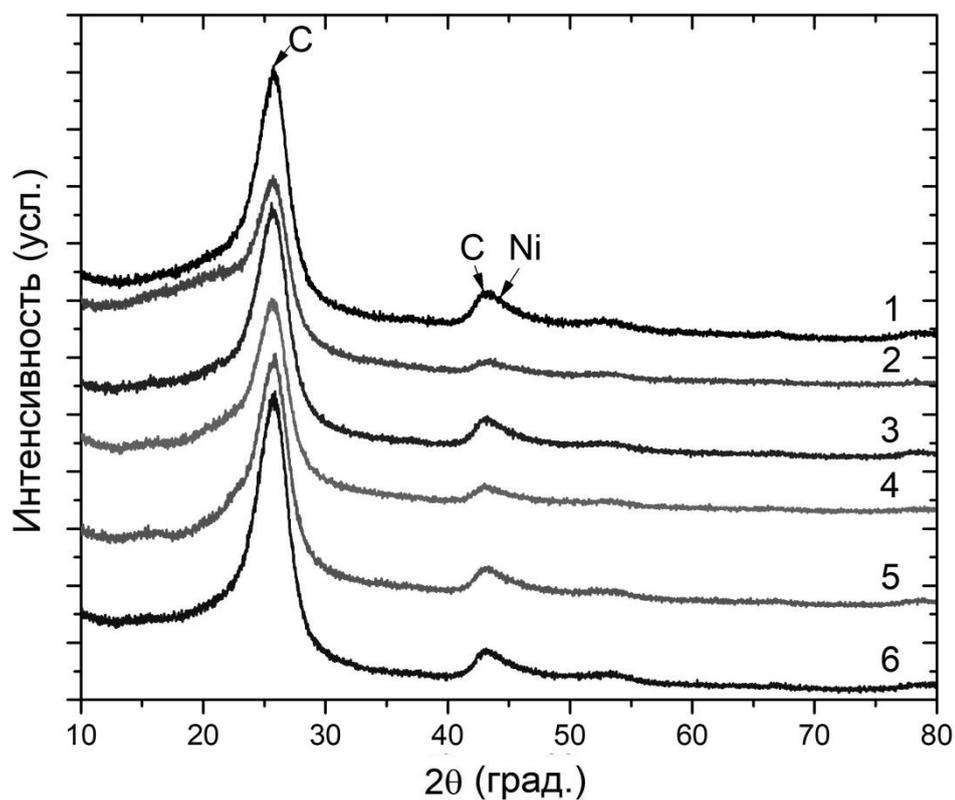


Рис.1 Дифрактограммы исходного и функционализированных образцов многостенных углеродных нанотрубок.

Анализ полученных дифрактограмм позволил установить, что в процессе обработки происходит частичное удаление катализатора. В образце №2 содержание катализатора снижается в 3,8 раз, в образце №3 в 1,23 раза, в образце №4 в 2,5 раза, в образце №5 в 1,4 раза, в образце №6 в 1,13 раз.

Исследование состояния поверхности функционализированных углеродных нанотрубок проводилось методом ИК-спектроскопии на инфракрасном (ИК) Фурье-спектрометре Vector-27 (Bruker), с оптическим разрешением 4 см^{-1} и накоплением 32 сканов в интервале $4000 - 400\text{ см}^{-1}$.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры исходного и функционализированных МУНТ.

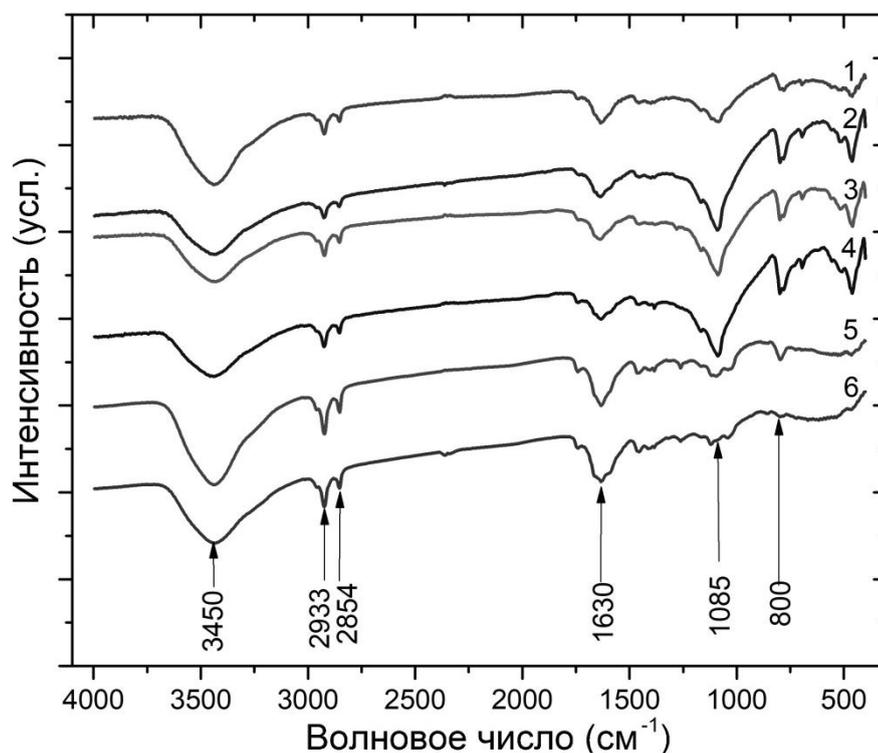


Рис.2 ИК-спектры исходного и функционализированных образцов МУНТ.

Как видно, для образцов №2, №3 и №4 на ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, обусловленные наличием гидроксильных (3450 см^{-1}), кетонных (1630 см^{-1}) и эфирных (1085 см^{-1}) групп. Для образцов №5 и №6 на ИК-спектрах наблюдаются те же полосы поглощения, за исключением полосы поглощения, обусловленной эфирными группами (1085 см^{-1}). Содержание эфирных функциональных групп в данных образцах уменьшается, однако, происходит увеличение содержания гидроксильных и кетонных функциональных групп.

На основании полученных данных, для введения в полимерную матрицу были отобраны образцы №4 и №5, которые характеризуются наименьшим содержанием частиц катализатора и наибольшим содержанием функциональных групп. Для приготовления лабораторных образцов композиционного материала, функционализированные МУНТ диспергировались в изопропиловом спирте в течение 1 ч. Перемешивание осуществлялось магнитной мешалкой в течение 30 минут с последующей обработкой в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Удаление изопропилового спирта осуществлялось в вакуумной камере. Полученный образец подвергался перемешиванию с добавлением отвердителя, после чего дегазировался и заливался в ячейку размерами $1 \times 1\text{ см}$. Отвердевший композит имел толщину 1 мм.

Исследование электропроводящих свойств композиционного материала осуществлялось четырех зондовым методом. На рисунке 3 представлена концентрационная зависимость электропроводности композиционного материала с образцами МУНТ №4 и №5.

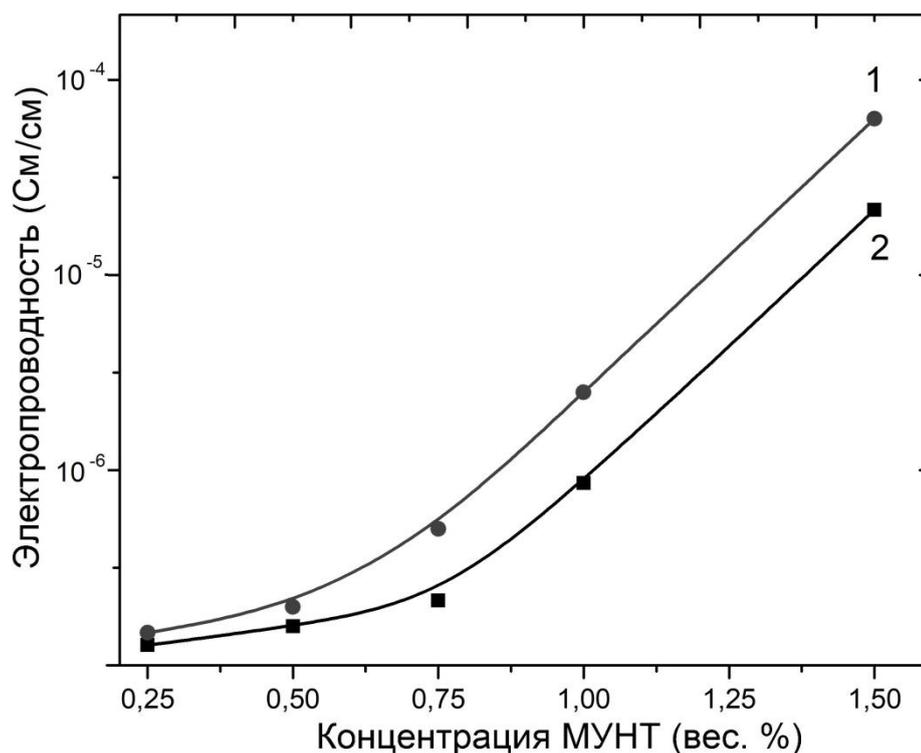


Рис.3 Концентрационная зависимость электропроводности образцов композиционного материала (1-образец №5; 2-образец №4).

Из рисунка видно, что концентрационная зависимость электропроводности композиционного материала имеет нелинейный характер. Так же видно, что электропроводность композита на основе МУНТ, обработанных в смеси HNO_3 : H_2O_2 , выше 1,5-4 раза (при различных концентрациях) аналогичной в образце №4. Предполагается, что МУНТ, содержащие гидроксильные и кетонные функциональные группы, по сравнению с МУНТ, содержащими эфирные группы, более совместимы с полимерной матрицей эпоксидной смолы, в результате чего образуется больше перколяционных каналов.

Таким образом, в работе проведены исследования влияния функционализации многостенных углеродных нанотрубок на электропроводящие свойства композиционного материала на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и функционализированных МУНТ. Методом рентгеноструктурного анализа показана эффективность применяемой методики и различных окислительных сред для снижения содержания остаточных частиц катализатора. Показано, что концентрационная зависимость электропроводности композиционного материала имеет нелинейный характер и установлена взаимосвязь между функционализацией МУНТ и электропроводностью композиционного материала на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №18-48-160021 р_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Paramjit S. Composites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes for Supercapacitors [Text] / S. Paramjit // Conducting Polymer Hybrids – 2016 – P. 305-336.
2. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки [Текст] / Елецкий А.В, Книжник А.А, Потапкин Б.В и др. // УФН. – 2015 – Том 185(3). – С. 225-270.

3. H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its Effect on Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Media [Text] / A.G. Osorio, I.C.L. Silveira, V.L. Bueno et al. // Applied Surface Science. - 2008. - V. 255. – P. 2485 – 2489.
4. The Efficiency of the Oxidation of Carbon Nanofibers with Various Oxidizing Agents [Text] / A. Rasheed, J. Y. Howe, M. D. Dadmun, et al. // Carbon. - 2007. - Vol. 45. - P. 1072 – 1080.
5. Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes [Text] / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis et al. // Carbon. - 2008. - Vol. 46. - P. 833 – 840.

**СИНТЕЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ. СОРБЦИОННЫЕ И
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
SYNTHESIS OF TITANIUM-CONTAINING MAGNESIUM HYDROSILICATES. SORPTION
AND PHOTO-CATALYTIC PROPERTIES**

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

Gatina E.N., Maslennikova T.P., Ugolkov V.L., Pivovarova L.N.

Россия, ФГБУН Институт химии силикатов РАН, e-mail gatina.en@iscras.ru

В последнее время особое внимание уделяется проблеме использования процесса фотокатализа для окисления органических загрязнителей в сточных водах [1]. Суть процесса состоит в следующем: под действием световой энергии в частицах фотокатализатора, например TiO₂, образуются электрон-дырочные пары, которые при выходе на поверхность частицы, вступают во взаимодействие с донором электронов в растворе или с гидроксил-ионами с образованием сильных окислителей. Электроны проводимости, выходя на поверхность TiO₂, взаимодействуют с кислородом [2], что приводит к образованию супероксид-анион-радикала O₂^{•-}, который взаимодействует с органической составляющей.

Известно, что наиболее эффективно процесс фотодеструкции органических соединений идет на поверхности TiO₂ в кристаллической модификации «анатаз» с удельной поверхностью образца более 50 м²/г [3]. Но многочисленные исследования по синтезу TiO₂ [4,5] показывают, что функциональные свойства фотокаталитических материалов сильно зависят от условий получения титаноксидных частиц. Значительное влияние на функциональные свойства фотокатализатора (ФК) могут оказывать адсорбционные свойства поверхности TiO₂, которые зависят от соотношения аморфных и кристаллических частиц в образцах.

Хорошие сорбционные свойства известны и у гидросиликатных и хризотилоподобных структур [6, 7], позволяющих использовать их для очистки загрязненных свинцом водных сред. Сорбционное равновесие достигается в течение 5 мин после обработки образца со степенью удаления ионов свинца 98–99 % [6].

Таким образом, сочетание процессов фотокатализа и сорбции позволяет значительно повысить эффективность очистки загрязненной воды.

В настоящей работе предлагается исследовать процессы фотокатализа и сорбции в одной титансодержащей системе MgO-SiO₂-Ti⁴⁺-H₂O.

Для получения гидросиликатных наночастиц трубчатой морфологии использовали гидротермальный синтез, позволяющий в одну стадию получить необходимое соединение. Синтез гидросиликатных наночастиц (Mg-Ti)₃Si₂O₅(OH)₄, допированных ионами титана, осуществляли следующим способом, основанном на методике получения синтетических гидросиликатных нанотрубок со структурой хризотила [8]. В качестве исходных компонентов для синтеза использовались смеси оксидов магния и кремния взятые соответственно в

отношении 3:2. Количество водимых соединений титана в виде диоксида /фторида титана варьировалось в соотношении к исходным прекурсорам как $MgO/SiO_2/TiO_2 (TiF_4) = 1.0:1.0:0,1/0,2/0,3$. Исходные соединения подвергали обработке в присутствии минерализатора NaOH с концентрациями раствора 1-3 мас. % при температурах 300, 350 и 400 ° C и давлении 70 МПа с выдержкой до 24 часа. После синтеза образцы отмывали дистиллированной водой до (pH~7) и высушивали при 110 ° C.

Фазовый состав образцов синтеза определяли по порошковым рентгеновским дифрактограммам (дифрактометр ДРОН-3, $CuK\alpha$ -излучение). Форму и размеры наночастиц фиксировали с помощью ПЭМ высокого разрешения на электронном микроскопе JEOL-2100F, одновременно определяли элементный состав (приставка Oxford Instruments INCA для EDX-анализа). Отдельно был проведен химический анализ нескольких образцов. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Термическая устойчивость полученных частиц исследовалась с помощью ДСК и ТГ.

Сорбционно-фотокаталитическую активность полученных титандопированных гидросиликатов магния определяли спектрофотометрически по реакции фотодеградации метиленового голубого (МГ). Навески исследуемых наночастиц 10 мг заливались 10 мл раствором 18 мг/л метиленового голубого. Для калибровочного графика были выбраны следующие исходные концентрации МГ: 4, 18, 37 мг/л. Исследование кинетики реакции проводили в бюксах на 15 мл в темном помещении (процесс сорбции) и при облучении УФ-лампой (процесс сорбции+фотокатализа) при заданном времени 30-180 минут. В процессе облучения через равные интервалы времени (30 мин) отбирали аликвоты раствора красителя. Спектры красителя регистрировали с помощью спектрофотометра ПЭ-5400 УФ. Некоторые результаты занесены в таблицы 1 и 2.

Таблица 1. Результаты исследований образцов

n/n	Кол-во TiO ₂ ¹	Концент. раствора NaOH, масс. %	T синтеза, °C	Продукт гидротермальной обработки	Межплоскостное расстояние в НТ, d/n, Å (002) (Межслоевое расстояние в НЛ, d/n, Å)	Значение удельной поверхности, м ² /г	Потери массы по ТГ, %
1	-	1	350	НТ	7.166	50-70	14.65
2	0.2	0.5	300	НТ + TiO ₂ + Т сл	7.203	-	-
3	0.4			НТ + TiO ₂ + Т сл	7.202	-	-
4	0.6			НТ + TiO ₂ + Т сл	7.226	-	-
5*	0.2			1	НТ + TiO ₂	7.221	77.339
6	0.4	1	350	НТ + TiO ₂	7.218	-	-
7	0.6			НТ + TiO ₂	7.223	-	-
8	0.2			НТ + TiO ₂ сл + Т сл	7.238	55.891	-
9*	0.4			НТ + TiO ₂ сл + Т + MgTi ₂ O ₅ сл	7.247	40.596	13.27
10*	0.6	1	400	НТ + TiO ₂ + Т + MgTi ₂ O ₅	7.244	48.413	11.04
11	0.2			НТ + Т + ММТ	7.256 (14.199)	48.005	14.74
12*	0.4			НТ + TiO ₂ сл + Т + MgTi ₂ O ₅ сл	7.261	47.261	-
13	0.6	1	300	НТ + ММТ + TiO ₂ + Т + MgTi ₂ O ₅	7.267 (14.330)	-	-
14 ²	0.2			НТ + ММТ + TiO ₂	7.115 (9.345, 14.187)	79.289	-
15 ²	0.4			НТ + ММТ + TiO(OH) ₂	7.240 (9.390, 14.243)	-	-
16 ²	0.6			НТ мало + TiO(OH) ₂	7.235	85.344	-
17 ²	0.11	1	350	НТ + ММТ + Т сл	7.275 (14.286)	66.399	-
18 ^{2*}	0.2			НТ + TiO ₂ сл + Т сл	7.190	46.764	13.9
19 ^{2*}	0.4			НТ + ММТ сл + Т	7.210 (14.219)	-	14.4
20 ^{2*}	0.6			НТ + TiO ₂ + Т + TiO(OH) ₂ сл	7.250	-	15.46
21 ²	0.11	1	400	НТ + ММТ + Т	7.219 (14.104)	51.544	-
22 ²	0.2			НТ + TiO ₂ + Т + ММТ	7.260 (9.545, 14.183)	-	-
23 ²	0.4			НТ + TiO ₂ сл + Т + ММТ + TiO(OH) ₂	7.242 (14.304)	-	-
24 ²	0.6			НТ + TiO ₂ + Т + ММТ + TiO(OH) ₂	7.200 (10.619, 14.010)	56.251	-

¹В исходной смеси соотношение реагентов MgO:SiO₂=1.0:1.0.

²В исходной смеси добавка TiF₄ с сохранением соотношения реагентов MgO:SiO₂=1.0:1.0.

НТ – Mg₃Si₂O₅(OH)₄, ММТ – (NaMg)₂Si₄O₅(OH)₄, Т – MgTiO₃

* – образцы отмеченные звездочкой исследованы на сорбцию и фотокатализ

Таблица 2. Химический состав синтезированных титансодержащих наночастиц хризотила

Оксид	MgO	SiO ₂	TiO ₂
	масс. %	масс. %	масс. %
№ 8	35,94	34,98	7,54
№ 9	31,37	32,26	14,05
№ 10	28,31	28,89	18,29
№ 18	38,77	35,31	3,23
№ 19	38,93	34,40	6,18

Из результатов, представленных в таблице 1 следует, что образование трубчатой фазы гидросиликатов никеля происходило в каждом из синтезов. Данные удельной поверхности

исследованных материалов имеют значения, зависящие от температуры синтеза (рис. 1). Химический состав синтезированных титансодержащих наночастиц наглядно показывает большее содержание титана в образцах системы $MgO-SiO_2-TiO_2-H_2O$ ($NaOH$), которое растет при увеличении вводимого титансодержащего реактива (таблица 2).

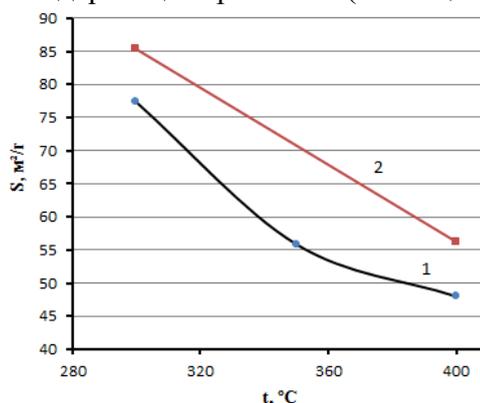


Рис.1 Зависимость удельной поверхности (S , m^2/g) титансодержащих наночастиц с добавкой TiO_2 (1) и TiF_4 (2) от температуры синтеза (t , $^{\circ}C$).

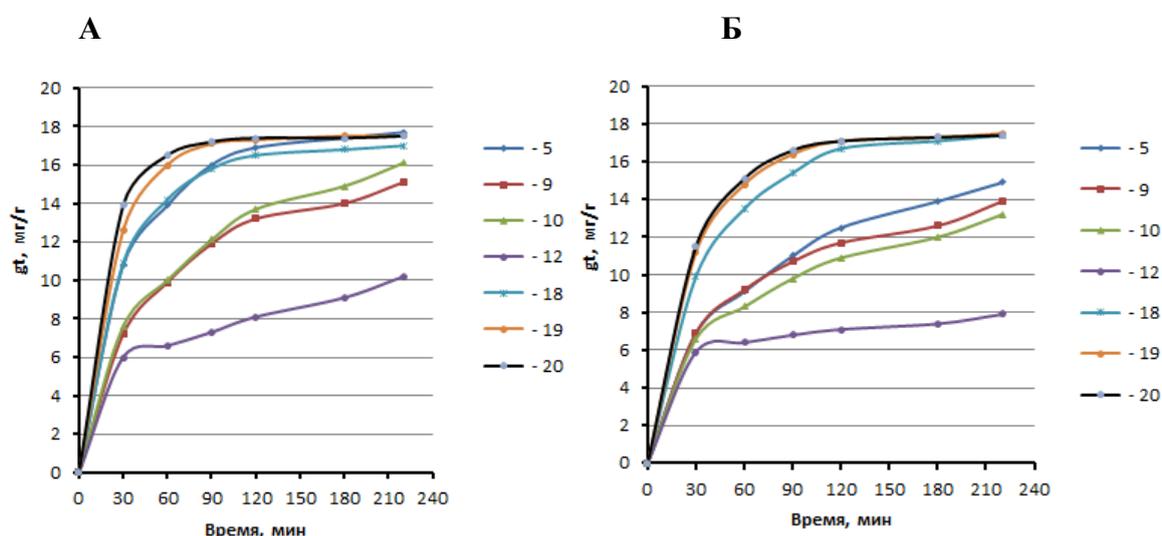


Рис.2 Влияние времени контакта и концентрации МГ на способность сорбция+фотокатализа (А) и сорбции (Б) титансодержащих гидросиликатов.

Эффективность исследованных образцов составляет для сорбции и совмещенного сорбции+фотокатализа соответственно № 5 – 92,7 % и 99 %, № 9 – 91 % и 94 %, № 10 – 91,7 % и 97,8 %, № 12 – 56,7 % и 70 %, № 18 – 98,3 % и 98,8 %, № 19 – 98 % и 99,2 %, № 20 – 98,9 % и 99,4 %. Увеличение показателей сорбции под УФ-лампой незначительно, поэтому говорить об эффективности процессов фотокатализа не стоит. Менее интенсивно сорбция протекает у образца № 12, хотя продукты гидротермальной обработки схожи с образцом № 9. Предположительно, температура влияет на фазообразования и следовательно на свойства. На рис. 3 показаны образцы деградации красителя МГ после 120 мин облучения под УФ – лампой и сорбции в темноте. Первоначально цвет раствора красителя МГ был синим. Через 120 мин, цвет реакционной смеси изменяется от синего до светло-голубого и светло-фиолетового (показаны образцы с наилучшими показателями сорбции № 5, 18, 19, 20). Следует отметить, что немного лучше сорбционно-фотокаталитические показатели у образцов, синтезированных с добавкой TiF_4 , чем с добавкой TiO_2 .

Образец № 5 показал наилучший результат при проведении сорбции под УФ-лампой. Предположительно, это связано с тем, что в продуктах реакции всего две фазы НТ и TiO₂.

Раствор МГ имеет три полосы поглощения: две в УФ – области с максимумами при 245 и 295 нм, и одну – в видимой области при 663 нм. Критерием полной деструкции МГ в процессе фотокаталитического окисления служит уменьшение оптической активности раствора МГ в диапазоне 250 – 800 нм, что свидетельствует о постепенном разрушении молекулы МГ (рис. 3). Детальное исследование процессов фотокатализа на титансодержащих гидросиликатных наночастицах будет продолжено.

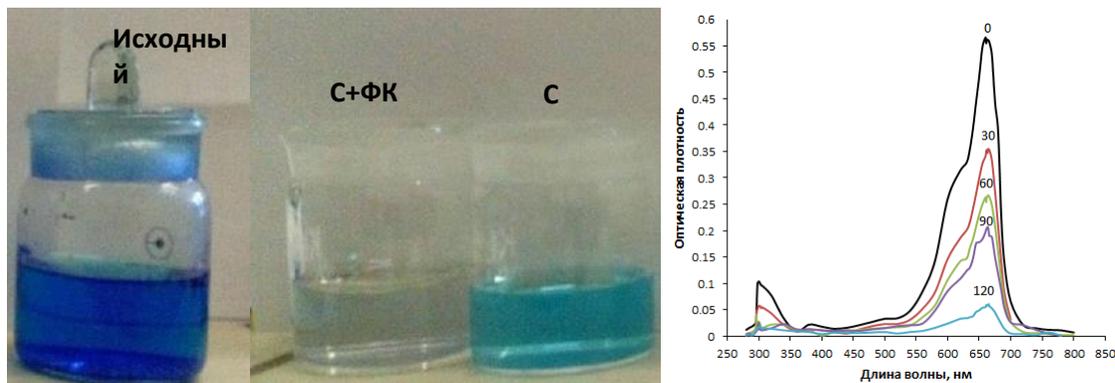


Рис.3 Вид растворов МГ с начальной концентрацией 18 мг/л после сорбции + фотокатализа (С+ФК) и сорбции (С) образца № 5 и его спектры поглощения водного раствора при времени УФ-облучения раствора 0, 30, 60, 90 и 120 мин.

Автор выражает благодарность Кириленко Д.А. (ФТИ РАН) за проведение ПЭМ

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Akira F., Rao T., Tryk D. Photocatalysis review // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2000. V.1. P. 1–21.
2. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999. 303 с
3. Ooka, C. Crystallization of hydrothermally treated TiO₂ pillars in pillared montmorillonite for improvement of the photocatalytic activity / C. Ooka, S. Acita, Y. Ohashi, T. Horiuchi, K. Suzuki, S. Komai, H. Yoshida, T. Hattori // J. Mater. Chem. 1999. № 9. P. 2943–2952.
4. Иванов В.К., Максимов В.Д., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Зверева И.А., Третьяков Ю.Д. Гидротермальный синтез эффективных фотокатализаторов на основе TiO₂ // Журнал неорганической химии. 2012. № 2. Том 55. С. 184–189.
5. Mishra G., Mukhopadhyay M. TiO₂ decorated functionalized halloysite nanotubes (TiO₂@HNts) and photocatalytic pVC membranes synthesis, characterization and its application in water treatment // Scientific Reports. 2019. 9:4345.
6. Golubeva O.Yu., Maslennikova T.P., Ulyanova N.Yu., Dyakina M.P. Sorption of Lead(II) Ions and Water Vapors by Synthetic Hydro- and Aluminosilicates with Layered, Framework, and Nanotube Morphology // Glass Physics and Chemistry. 2014. 40(2). P. 250-255.
7. Rida K., Bouraoui S., Hadnine S. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite // Applied Clay Science. 2013. 83–84. P. 99–105.
8. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. Hydrothermal synthesis of nanotubes based on (Mg,Fe,Co,Ni)₃Si₂O₅(OH)₄ hydrosilicates // Glas. Phys. Chem. 2010. 36 (1). P. 53–60.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДсорбЦИИ МЕТАНА НА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ АЭРОГЕЛЯХ
QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF METHANE ADSORPTION ON
NANOSTRUCTURED CARBON AEROGELS**

Гожикова И.О.^{1,2}, Лермонтов С.А.¹, Шестаков А.Ф.²
Gozhikova I.O., Lermontov S.A., Shestakov A.F.

¹ Россия, Институт физиологически активных веществ Российской академии наук,
Innagozhik@gmail.com

² Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук
innagozhik@gmail.com

Основопологающей задачей работы является разработка материалов для нефтехимического комплекса, способных сорбировать метан. В перспективе новые материалы смогут хранить природный газ в качестве моторного топлива без сверхнизких температур, высоких давлений и тяжелых металлических сосудов. Наиболее перспективными для решения поставленной задачи считаются углеродные наноматериалы, в частности, углеродные аэрогели, т.е. 3D пористые структуры, состоящие из наноразмерных частиц. Их получают с помощью пиролиза органических полимерных прекурсоров. Обычно прекурсором служат резорцин-формальдегидные аэрогели, которые легко синтезируются поликонденсацией резорцина и формальдегида с последующей сверхкритической сушкой.

Из литературных данных известно, что углеродные аэрогели в основном состоят из аморфного углерода, в котором начинают появляться графеноподобные структуры. Помимо этого, в литературе описано несколько примеров аэрогелей на основе графена. Цель настоящей работы – оценка энергии взаимодействия метана с графеном и графеноподобными материалами для определения перспектив использования углеродных аэрогелей в качестве аккумуляторов метана.

Известно, что взаимодействие метана с графеновым слоем является ван-дер-ваальсовым и для исследования адсорбционных свойств графеновых аэрогелей произвольной структуры достаточно знать потенциалы взаимодействия молекулы метана с одним графеновым слоем.

Для решения этой задачи нами проведено квантово-химическое моделирование строения различных графеновых структур, содержащих адсорбированный метан. Пример исходной системы представлен на рисунке 1. Для расчёта энергии взаимодействия использовался программный пакет ПРИРОДА и хорошо описывающий дисперсионное взаимодействие эффективный гамильтониан. Полученные потенциалы взаимодействия представлены на графике 1 (приведены значения расстояний в Å и энергий взаимодействия в ккал/моль).

Из полученных данных видно, что при подходящем расстоянии между двумя графеновыми плоскостями суммарная энергия взаимодействия метана может достигать 3.5 ккал/моль, что в несколько раз превышает теплоту испарения метана.

Также был исследован феномен изменения критических точек и температуры кипения для метана в условиях взаимодействия с графеновой плоскостью. По предварительным данным температура кипения метана повышается более чем на 100°C.

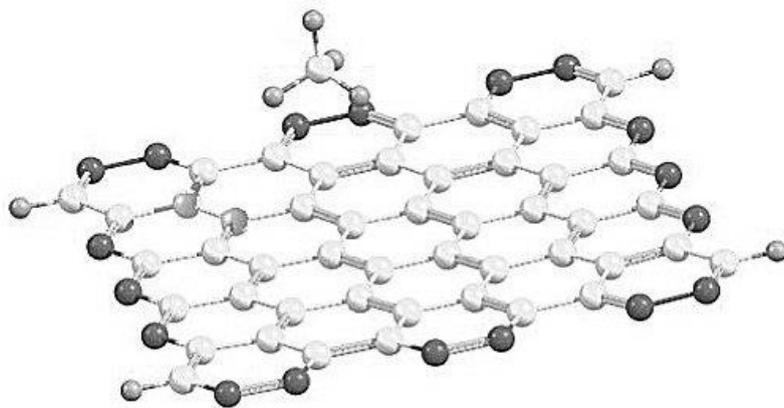


Рис.1 Молекула метана на слое графена.

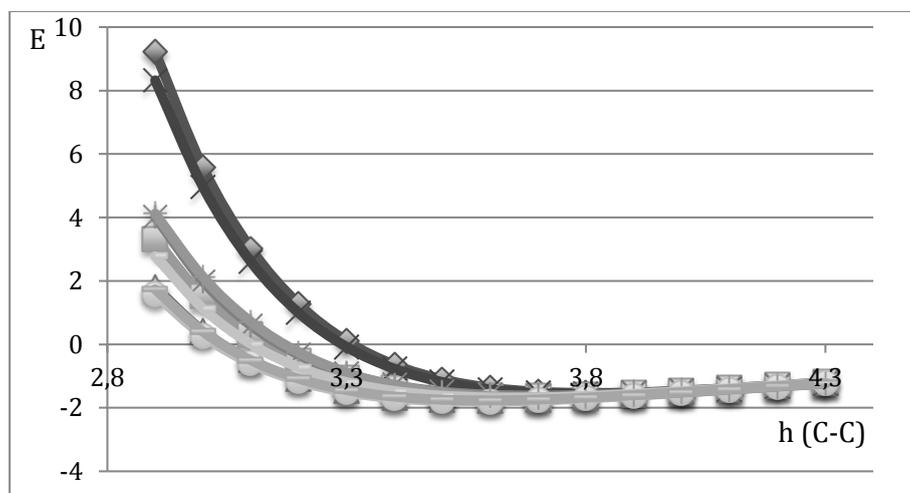


Рис 2. потенциалы взаимодействия CH_4 с моделью графенового слоя при различных взаимных ориентациях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. Адсорбционные системы аккумуляции метана на основе углеродных пористых структур//Успехи химии, 2018, том 10. № 87. С.950-983.
2. D. N. Laikov // J. Chem. Phys

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА ТИОЛАТНЫМИ КЛАСТЕРАМИ ЗОЛОТА В ПРИСУТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ
OXIDATION OF METHANE BY THIOLATE GOLD CLUSTERS IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE UNDER MILD CONDITIONS.

Голованова С.А.¹, Садков А.П.¹, Шестаков А.Ф.^{1,2}

Golovanova S.A., Sadkov A.P., Shestakov A.F.

¹ Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия, 42432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1. *lidal@icp.ac.ru*

² Россия, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр.51. *a.s@icp.ac.ru*

Использование переходных металлов в качестве эффективных катализаторов для окисления метана - основного компонента природного газа, показали обнадеживающие результаты, в том числе и в жидкофазных реакциях, в мягких условиях [1]. Соединения золота в составе наночастиц (НЧ), кластеров и комплексов способны активировать широкий спектр химических реакций [2]. Изучение каталитических свойств тиолатных кластеров золота ($Au_n(SR)_m$) представляет новую, активно развивающуюся область исследований.

Проведенные нами эксперименты показали, что $Au_n(SR)_m$, в присутствии метана и H_2O_2 инициируют процесс окисления $CH_4 \rightarrow CH_3OH$ (рис. 1а). Кинетическая кривая накопления продукта реакции имеет индукционный период и практически линейный участок в течение 4 ч до выхода на плато. Полученные нами результаты демонстрируют, что в данных условиях Au-кластеры, активируя метан, генерируют гидропероксид.

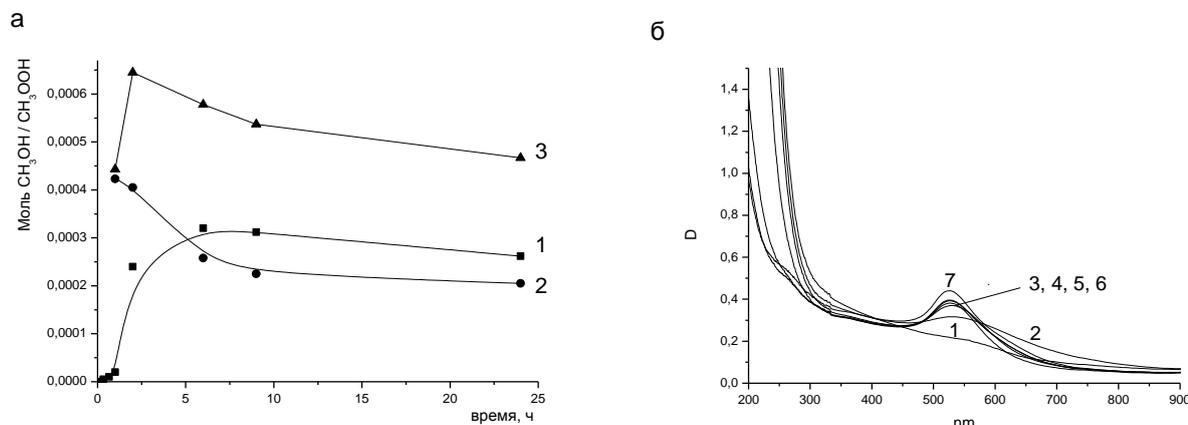


Рис. а) Кинетические кривые накопления продуктов реакции в процессе активации метана НК Au: (1) метанола, (2) метилгидропероксида. (3) суммы первичных продуктов окисления метана.

*Условия реакции: $3 \cdot 10^{-4}$ М катализатора, 30 атм CH_4 , 0,2 М H_2O_2 , 5 мл водной фазы, $t=70^\circ C$. Количество продукта реакции определяли с помощью калибровочной кривой для CH_3OH методом газовой хроматографии. Для определения содержания алкилгидропероксида использовался избыток $NaBH_4$, при этом хроматографический анализ проводили дважды, до введения восстановителя и после. Изменение площади пика соответствующего спирту, указывало на вклад от CH_3OOH .

реакционной среды с НК Au + H_2O_2 во времени:

б) Спектры поглощения исходный раствор (1), ч/з 30 мин (2),

1 ч (3), 2 ч (4), 4 ч (5), 6 ч (6), 24 ч (7).
катализатора, 0,2 М Н₂О₂, t=70 °С.

*Условия: 3*10⁻⁴ М

Концентрация СН₃ООН достигает максимального значения за 1 час, затем снижается через 6 часов примерно в два раза и далее медленно уменьшается примерно на 25% на протяжении последующих 18 часов реакции. Уменьшение суммарного содержания СН₃ОН и СН₃ООН указывает на их окисление кислородом, образовавшимся при разложении Н₂О₂.

Согласно данным оптической спектроскопии, исходный раствор катализатора имеет монотонно возрастающее поглощение, начиная с 700 нм и резко увеличивающееся при 300 нм (рис.1б), что соответствует кластерам, состоящим из 18-25 атомов Au [3]. В реакционной смеси через 1 ч формируется пик плазмонного резонанса (ППР) с $\lambda_{\text{max}} = 525$ нм, характерный для сферических НЧ золота размером ~20 нм, а длинноволновое плечо в области 600-700 нм указывает на присутствие более крупных (или агрегатов) частиц, которые через 2 часа исчезают. Пик ППР сохраняется, и рост его максимума свидетельствует о существовании кластеров на протяжении исследуемого периода времени в реакционной среде.

Таким образом, показано, что использование сверхмалых НЧ Au (1-2 нм), стабилизированных глутатионом, приводит к окислению метана в водной среде при мягких условиях. Одновременно с СН₃ОН в каталитической системе зафиксировано образование промежуточного продукта метилгидропероксида. В ходе термических и окислительных процессов происходит изменение свойств поверхностного слоя НК Au.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Conley B.L., Tenn W.J., Young K.J.H., Ganesh S.K., Meier S.K., Ziatdinov V.R., Mironov O., Oxgaard J., Gonzales J., Goddard W.A., Periana R.A., Design and study of homogeneous catalysts for the selective, low temperature oxidation of hydrocarbons // J. Mol. Cat. A: Chem., 2006, volume 251. P.8-23.
2. Hashmi A.S.K., Blanco M.C., Fischer D., Bats J.W. Gold Catalysis : Evidence for the In-situ Reduction of Gold(III) During the Cyclization of Allenyl Carbinols // Eur. J. Org. Chem., 2006, volume 2006, № 6. P.1387-1389
3. Negishi Y., Nobusada K., Tsukuda T., Glutathione-Protected Gold Clusters Revisited: Bridging the Gap between Gold(I)-Thiolate Complexes and Thiolate-Protected Gold Nanocrystals // J. Am. Chem. Soc., 2005, volume 127. № 14. P.5261-5270.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА СМАЧИВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ INFLUENCE OF MECHANICAL VIBRATIONS ON WETTABLE MATERIALS BASED ON DI-(2-ETHYLHEXYL) LANTHANOID PHOSPHATES

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

Golubina E.N., Kizim N.F., Sheremet I.I.

Россия, Новомосковский институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Одной из основных задач в области науки и техники является получение наноматериалов с заданными свойствами. Известно, что наноматериалы превосходят обычные материалы по свойствам, являются более прочными и легкими, обладают более высокой магнитной восприимчивостью. Формирование наноматериалов осуществляется нередко за счет явления самосборки, которой можно управлять, налагая на систему внешнее воздействие.

В настоящем сообщении представлены данные по смачивающей способности

материала, самопроизвольно образующегося в переходном слое системы жидкость/жидкость.

Эксперимент проводили следующим образом. В коническую ячейку с площадью $6,07 \text{ см}^2$ помещали водный раствор хлорида РЗЭ (Pr(III), Nd(III), Er(III), Ho(III), Yb(III)). На границу раздела водный раствор/воздух в 5 мм от стенки ячейки устанавливали вибратор, который представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко прикрепленным в центре диффузора стержнем, заканчивающимся вибрирующим элементом в виде треугольной призмы, обращенной к межфазной поверхности ребром. Напряжение к головке подводили от генератора низкочастотных сигналов. Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (гексан, гептан, октан, нонан, декан, толуол) [1,2].

В результате химической реакции между катионом РЗЭ и молекулами Д2ЭГФК, возникает ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, молекулы которого образуют частицы, коагуляция и полимеризация которых приводит к формированию материала. Подбирая начальные условия можно осуществить получение ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида на межфазной поверхности. Поскольку полученный материал обладает хорошей адгезионной способностью, он может быть извлечен из системы методом Ленгмюра-Блоджетт. Для этого тонкую стеклянную пластинку торцом погружали на 1 см в более плотную жидкость, пересекая при этом межфазную поверхность. Выдерживали 20 с в неподвижном положении, а затем медленно извлекали. Промывали органическим раствором, водой и высушивали 30 мин на воздухе. Величину краевого угла смачивания материала, адгезированного к стеклу, определяли путем измерения диаметра и высоты капли дистиллированной воды, помещенной на модифицированную поверхность. Материал с меньшей величиной краевого угла смачивания более гидрофобен.

Краевой угол смачивания материала межфазных образований адгезированного к стеклу зависит от времени контакта фаз (рис. 1). Материал межфазных образований, полученный при больших временах контакта фаз является более гидрофобным. Это обусловлено рядом причин. С одной стороны, материал, синтезируемый в поле колебаний, содержит меньше воды, с другой стороны, доля кристалличности ниже.

При колебательном воздействии на межфазный слой более гидрофобный материал образуется за меньшее время.

Гидрофобность материала межфазных образований зависит от частоты колебаний, причем зависимость $\cos\theta$ от частоты колебаний проходит через минимум (рис.2).

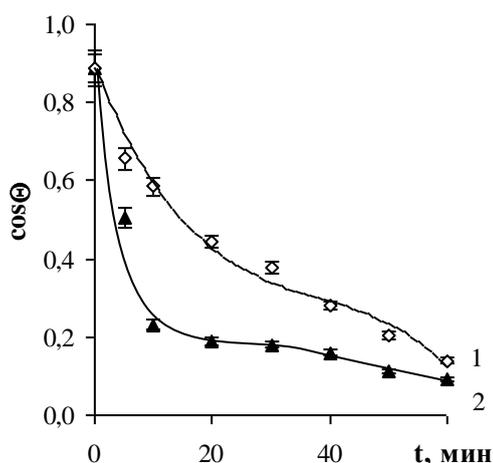


Рис.1 Зависимость краевого угла смачивания от времени при наложении механических колебаний с частотой 5,5 кГц (2) и их отсутствии (1). Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле.

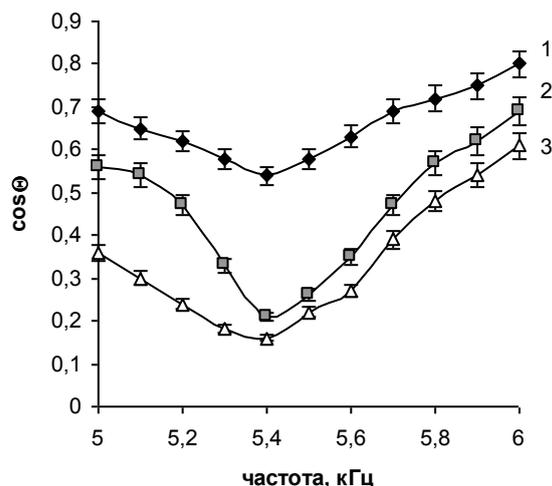


Рис.2 Влияние частоты приложенных колебаний на величину краевого угла смачивания. Система: 0,1 М водный раствор $ErCl_3$ / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в толуоле. Время контакта фаз, мин: 20 (1); 40 (2) и 60 (3).

Замена растворителя ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты на алифатический углеводород позволяет получать гидрофобное покрытие с величиной краевого угла смачивания 120° . Максимальное значение краевого угла смачивания для редкоземельных элементов цериевой подгруппы, которое удалось получить составляет 85° .

Таким образом, локальный подвод энергии к межфазному слою позволяет получить покрытие с заданной величиной краевого угла смачивания.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований проект 19-03-00194.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., et al. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-liquid system // *Mendeleev Communication*, 2018, V.28. № 1. P. 110-112.
2. Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф., Чекмарев А. М. Изменение свойств материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида при колебательном воздействии на переходный слой // Доклады Академии Наук, 2015, том 465. № 3. С. 320–324.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ВАНАДАТА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО САМАРИЕМ SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF YTTRIUM VANADATE NANOPARTICLES DOPED WITH SAMARIUM

Гольева Е.В.^{1,2}, Колесников И.Е.³

Golyeva E.V., Kolesnikov I.E.

¹Россия, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург

²Россия, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

³Россия, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, olyeva_elen@goi.ru, lenysik_net@mail.ru

Синтезированы люминесцентные наночастицы ванадата иттрия, легированного ионами трехвалентного самария Sm^{3+} , модифицированным методом Печини. Исследовано влияние концентрации ионов самария на структурные и люминесцентные свойства наночастиц.

Актуальной задачей нанотехнологии является поиск и создание новых материалов с повышенными функциональными свойствами для применения в новейших отраслях науки и техники. Нанокристаллические частицы ванадата иттрия, легированного ионами редкоземельных металлов, представляют значительный интерес для задач современного материаловедения ввиду их особых физико-химических свойств. Все благодаря таким свойствам как фотостабильность, специфичность узких спектральных линий с большим Стоксовым сдвигом и малая токсичность, что делает эти наночастицы привлекательными для применения в медицине, фармакологии и биологии, а также в системах освещения в качестве преобразователей УФ излучения светодиодов, покрытий ламп дневного света, дисплеев и т.д. [1,2]. Выбор ионов трехвалентного самария в качестве активатора обусловлен его малой изученностью. Самарий используется для легирования кристаллов хлорида кальция, для использования в оптических лазерах. В качестве поглотителя нейтронов в ядерных реакторах. Оксид самария находит специализированное применение в стекле и керамике.

Целью настоящей работы – синтез наночастиц $\text{YVO}_4: \text{Sm}^{3+}$ и исследование их физико-химических свойств. Для синтеза нанокристаллических частиц $\text{YVO}_4: \text{Sm}^{3+}$ был разработан модифицированный метод Печини (с использованием дополнительной термообработки в расплаве хлорида калия), который ранее использовался для синтеза других наноматериалов [3].

При помощи сканирующей электронной микроскопии были получены данные о морфологии поверхности и среднего размера частиц, согласно которым наночастицы имеют сферическую форму с размерами в диапазоне 26 - 73 нм, также имеются более мелкие наночастицы размером 10 нм.

Согласно результатам РФА все синтезированные наночастицы $\text{YVO}_4: \text{Sm}^{3+}$ являются однофазными, а увеличение концентрации Sm^{3+} приводит к увеличению объема элементарной ячейки, что соответствует эмпирическому правилу Вегарда (рис.1).

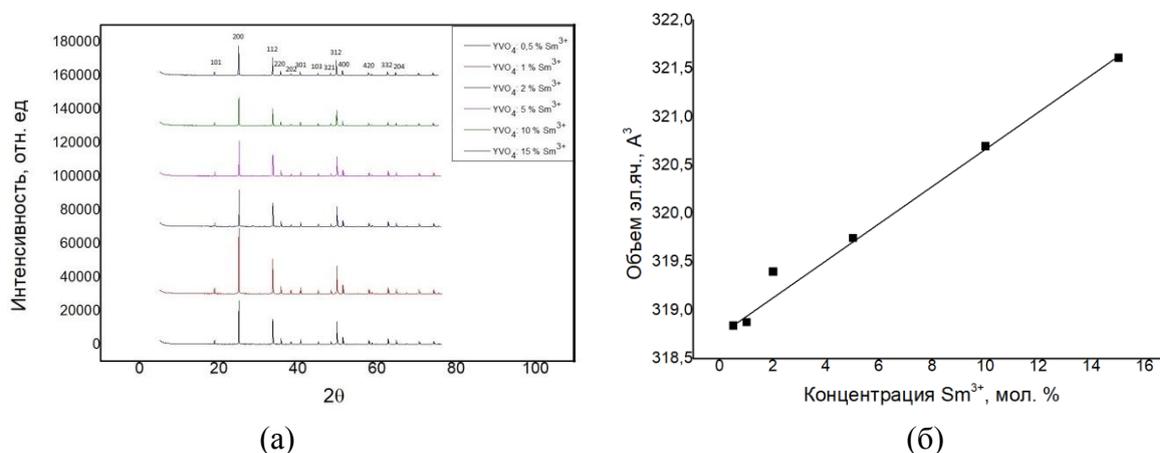


Рис.1 (а) Дифрактограммы наночастиц $\text{YVO}_4: \text{Sm}^{3+}$ с различной концентрацией Sm^{3+} ; (б) Зависимость объема элементарной ячейки от концентрации Sm^{3+} .

При помощи спектрофлуориметра Fluorolog – 3 были сняты спектры люминесценции при разных длинах волн возбуждения, равной 300 нм и 406,5 нм (рис. 2) для образцов ванадата иттрия, легированного ионами самария различной концентрации.

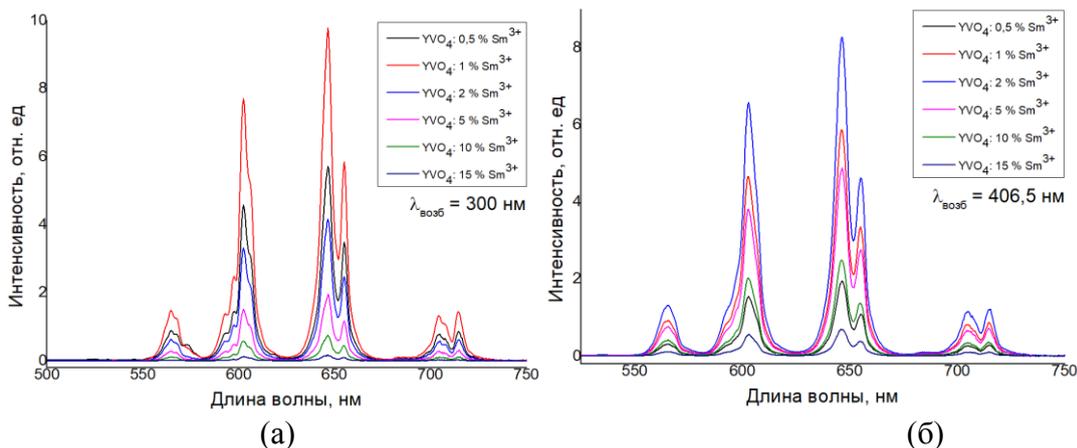


Рис.2 Спектры люминесценции $YVO_4:Sm^{3+}$: а) при $\lambda_{возб}=300$ нм; б) $\lambda_{возб}=406,5$ нм.

Анализ рисунка 2 позволяет сделать следующие выводы: при длине волны возбуждения 300 нм и 406,5 нм наибольшая интенсивность соответствует пику с длиной волны 650 нм. Увеличение концентрации приводит к уширению пиков и уменьшению их интенсивности. Также можно отметить, что наибольшей интенсивностью обладает пик ванадата иттрия с содержанием самария 1 % при длине волны возбуждения 300 нм и 2% при длине волны возбуждения 406,5 нм.

Для образцов $YVO_4:Sm^{3+}$ была также исследована кинетика затухания люминесценции и определены времена жизни возбужденного состояния ионов самария τ в зависимости от их концентрации (рис. 3).

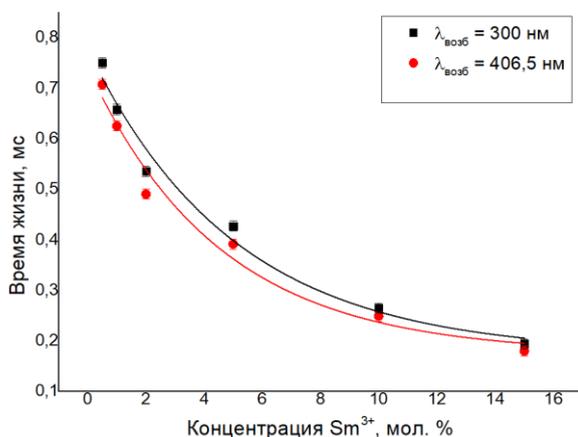


Рис.3 Зависимость времени жизни возбужденного состояния ионов Sm^{3+} в наночастицах $YVO_4:Sm^{3+}$ от концентрации Sm^{3+} .

Согласно представленной на рис. 3 зависимости, с увеличением концентрации Sm^{3+} уменьшается время жизни возбужденного состояния Sm^{3+} в наночастицах $YVO_4:Sm^{3+}$, что объясняется процессом концентрационного тушения. Время жизни для $\lambda_{возб}=300$ нм меняется от 0,194 мс до 0,75 мс, а для $\lambda_{возб}=406,5$ нм от 0,179 мс до 0,707 мс.

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

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гольева Е.В., Колесников И.Е. Люминесцентные термометры на основе наночастиц $YVO_4: Nd^{3+}$ //Наука и инновации в технических университетах. – 2017. – С. 46-46.
2. He F. et al. Hydrothermal synthesis and luminescent properties of $YVO_4: Ln^{3+}$ ($Ln= Eu, Dy, and Sm$) microspheres //Journal of colloid and interface science. – 2010. – Т. 343. – №. 1. – С. 71-78.
3. Гольева Е.В., Колесников И.Е., Михайлов М.Д. Синтез и свойства нанопорошков алюмомагниево-шпинели, легированной европием //Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием " Новые материалы". – 2017. – С. 63-66.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВ INFLUENCE OF HIGH TEMPERATURES ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANES

Горбунов Ф.К.^{1,2}, Полубояров В.А.^{1,2}, Бердникова Л.К.¹
Gorbunov F.K., Poluboyarov V.A., Berdnikova L.K.

¹ Россия, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
f1123723@yandex.ru

² Россия, Новосибирский государственный технический университет

В результате длительного воздействия высокой температуры (120 °С) на полимерные материалы наблюдается изменение цвета, происходит потемнение образцов с увеличением времени воздействия, что показано на рис. 1, для сравнения цветовой гаммы образцов в верхней части рисунка приведен полимерный материал на основе полиуретана до термообработки, с увеличением времени прогрева цвет образцов становится темнее. Выявлено, что с увеличением продолжительности термообработки, происходит увеличение интенсивности окраски (цвета) образцов литевых полиуретанов. Предположительно, данный эффект наблюдается в связи с окислением полиуретана на воздухе.



Рис.1 Изменение цвета полиуретановых образцов по времени воздействия температуры (сверху контрольный образец-сравнения).

Прочностные испытания полимеров проводили на разрывной машине Instron. Результаты испытаний на разрыв представлены на рисунках 2 и 3.

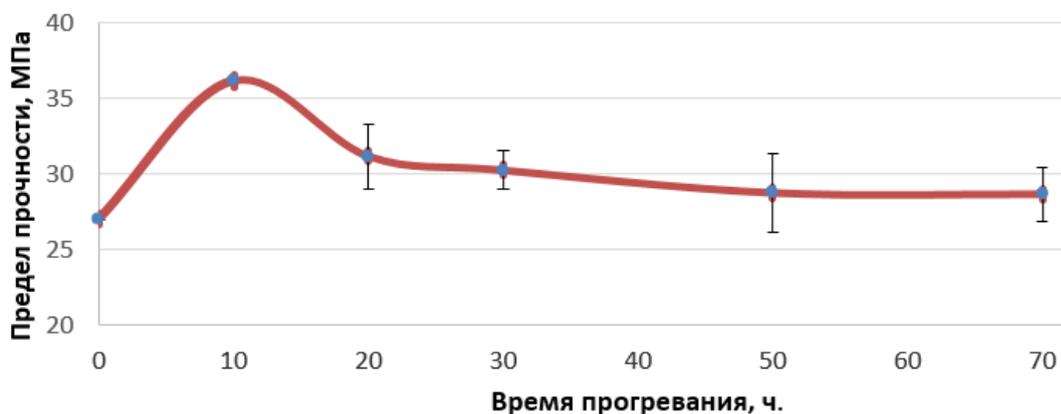


Рис.2 График зависимости предела прочности (МПа) от времени термообработки при 120 °С.

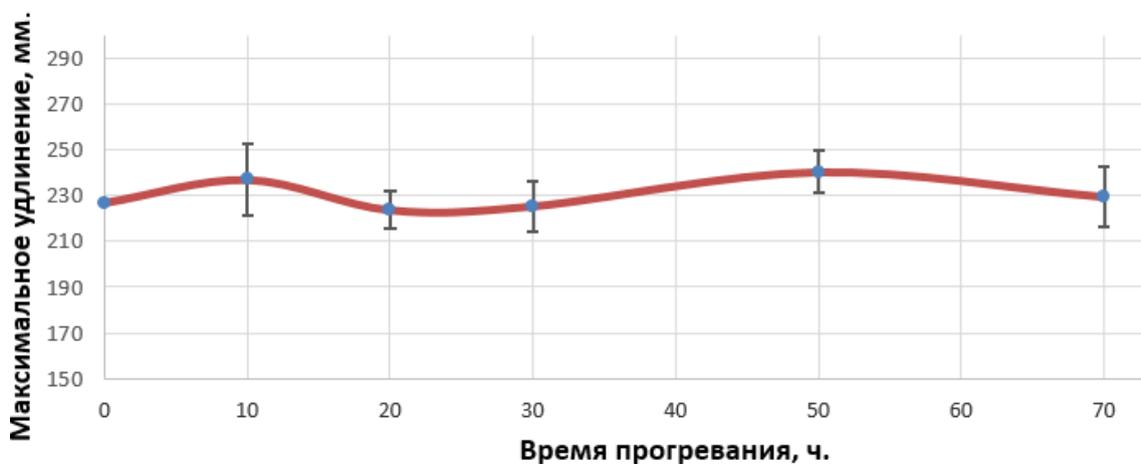


Рис.3 График зависимости максимального удлинения (мм) от времени термообработки при 120 °С.

Из данных рисунков видно, что на первом этапе работ в процессе термообработки до 15 часов происходит упрочнение полиуретана, а далее наблюдается снижение прочности. Но при этом прочность термообработанных образцов полиуретана всё равно выше, чем прочность контрольных образцов.

При этом относительное удлинение образцов полиуретана (как показано на рис. 3) практически не изменяется от времени термообработки и значения располагаются в зоне доверительного интервала.

Таким образом показано, что эффективным временем прогрева при температуре 120°С является 10-15 часов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гуль, В.Е. Структура И Механические Свойства Полимеров/ В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев. – М.: Лабиринт, 1994. – 367 С.
2. Сулягин, В.М. Основные Свойства Полимеров/ В.М. Сулягин, О.С. Кукурина, В.Г. Бондалетов – Томск: Изд-Во Томского Политехн. Ун-Та, 2010. – 523 С.

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ЗОЛОТА И ИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА
ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ В
БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ**
**GOLD NANORODS AND THEIR NANOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE
FOAM FOR DETERMINATION OF CATECHOLAMINS IN BIOLOGICAL FLUIDS**

Горбунова М.В.¹, Апяри В.В.¹, Гаршев А.В.², Волков П.А.³, Дмитриенко С.Г.¹

Gorbunova M.V., Apyari V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G.

¹ *Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, masha13_1992@mail.ru*

² *Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах*

³ *Россия, Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»*

В настоящее время всё большее применение в химическом анализе находят несферические нанообъекты, например, наностержни золота (НСт), характеризующиеся несколькими полосами поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в видимой области спектра. Наличие корреляции между спектром ППР и состоянием наночастиц обеспечивает возможность спектрофотометрического определения различных соединений, способных прямым или косвенным образом влиять на наночастицы. Наряду с наночастицами, перспективным представляется создание и изучение наноконструкций на их основе, которые в ряде случаев выгодно отличаются по своим характеристикам. В частности, хорошо зарекомендовал себя в качестве матрицы наноконструкций для целей оптической аналитической спектроскопии пенополиуретан. Особую актуальность представляет разработка доступных, экспрессных и чувствительных методов определения биологически важных соединений, в частности, катехоламинов, которые являются нейромедиаторами и гормонами и ответственны за регуляцию множества процессов в организме.

Цель данной работы заключалась в изучении возможностей применения НСт и их наноконструкций для определения катехоламинов в биологических жидкостях (сыворотке крови, моче) методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

Для выполнения исследования синтезированы НСт, стабилизированные бромидом цетилтриметиламмония. В спектре поглощения НСт наблюдаются два максимума поверхностного плазмонного резонанса при 520 и 650 – 700 нм, отвечающие поперечным и продольным плазмонным колебаниям соответственно. Разработан сорбционный способ получения наноконструкций на основе НСт и пенополиуретана. Показано, что взаимодействие катехоламинов с нитратом серебра в растворе или на пенополиуретане в присутствии НСт приводит к восстановлению ионов серебра и формированию оболочки серебра на поверхности НСт, что проявляется в гипсохромном сдвиге максимумов ППР НСт. Этот эффект можно использовать для определения катехоламинов с использованием НСт и их наноконструкций методами спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения.

Разработанные способы определения катехоламинов применимы для анализа образцов мочи и сыворотки крови, правильность определения подтверждена данными ВЭЖХ и методом «введено-найдено». Для повышения чувствительности определения и уменьшения влияния матричных компонентов предложен способ сорбционного извлечения катехоламинов из биологических жидкостей на сверхсшитом полистироле.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку проекта (грант 18-73-10001). Отдельные эксперименты проведены с использованием оборудования, приобретенного в рамках Программы развития Московского университета.

**ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ
ФОТОКОНВЕРСИОННЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ЗАКРЫТЫХ ГРУНТОВ
TECHNOLOGY OF MANUFACTURING AND APPLICATION OF FLUORPOLYMER
PHOTOCONVERSION FILMS FOR GREENHOUSES**

Гудков С.В.^{1,2}, Бармина Е.В.¹, Баймлер И.В.¹, Раков И.И.¹, Симакин А.В.¹

Gudkov S.V., Barmina E.V., Baimler I.V., Rakov I.I., Simakin A.V.

¹ Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН), S_makariy@rambler.ru

² Россия, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Видимый свет – это электромагнитное излучение с длиной волны 380–780 нм и квантовой энергией 1,6–3,2 эВ, воспринимаемое человеческим глазом. Видимый свет очень важен для жизни на Земле, для большинства экологических сообществ он является основным источником энергии. Видимый свет может модулировать различные биологические процессы. При участии света происходят такие важные процессы, как фототаксис, фототропизм, фотопериодизм, циркадные ритмы и зрение [1]. Известно, что для получения энергии в процессе фотосинтеза растения используют в основном кванты красной и сине-фиолетовой части спектра [2]. Большая часть Российской Федерации и других северных стран находится в зоне рискованного земледелия, что определяется, среди прочего, режимом инсоляции. Для многих культур, выращиваемых в тепличных условиях в зоне рискованного земледелия, среднесуточной интенсивности красной и сине-фиолетовой части спектра обычно достаточно только в ясные летние дни. Проблема недостаточного освещения в теплицах обычно решается с помощью искусственных источников света. В данной работе представлена технология изготовления фторполимерных фотоконверсионных пленок для теплиц. Пленки производят фотопреобразование ультрафиолетового света в сине-фиолетовый свет, а зеленый и желтый свет - в красный. В будущем использование такого покрытия позволит значительно повысить производительность теплиц и перейти к их круглогодичному использованию без «дополнительного освещения» в течение дня в зоне рискованного земледелия. Задача создания фторполимерных фотоконверсионных пленок и покрытий является актуальной до сих пор, хотя попытки ее решения предпринимаются давно [3]. Первые покрытия содержали органические флуорофоры, основной проблемой таких покрытий было быстрое выгорание флуорофора. Позднее в качестве люминофоров использовались редкоземельные металлы и их соединения, часто европий. Проблема устойчивости была частично решена, но квантовый выход был небольшим. На современном этапе используются наночастицы с плазмонной эмиссией, популярны пары кадмий-селен, цинк-сера и др. Эти флуорофоры имеют значительные проблемы с их включением в полимерную матрицу и стабильностью относительно активных форм кислорода, которые под действие солнечного света всегда образуются в паропроницаемых материалах. Таким образом, существует проблема квантового выхода, включения в полимеры и паропроницаемости. В этой работе мы покажем, как можно решить указанные проблемы. Мы используем наночастицы золота, легированные флуорофорами. Такие частицы относительно малотоксичны и достаточно стабильны. Наночастицы с флуорофором способны эффективно преобразовывать УФ-излучение, часть зеленого и желтого света в синий и красный свет, необходимый растениям. Концепция работы показана на рисунке 1.

Получены наночастицы золота, средний размер 15 нм, сферические. Спектр поглощения наночастиц золота имеет максимум при 520 нм, что соответствует поперечному плазмонному резонансу сферических наночастиц размером 10-20 нм. Эти данные подтверждаются визуализацией HR-ТЕМ и анализом центрифуги диска. В целом доля наночастиц со средними размерами 10-20 нм составляет более 95% всей массы золота в коллоиде. В этой работе мы

прикрепили флуорофоры (ионы Cd / ZnSe и Eu) к наночастицам золота. Композиты наночастиц золота и Cd / ZnSr показали более высокий квантовый выход по сравнению с наночастицами золота, легированными ионами Eu. С помощью разработанной нами технологии наночастицы были включены во фторполимер. В этом случае наночастицы объединяются в агрегаты типа «цепочка». Очевидно, что наночастицы не могут быть непосредственно включены в полимерные цепи, и матрица обтекает их. Агрегация сопровождается изменением спектра плазмонного резонанса наночастиц металлов и сверхадекватным усилением поля оптической волны. Следует отметить, что фторполимеры практически паронепроницаемы.

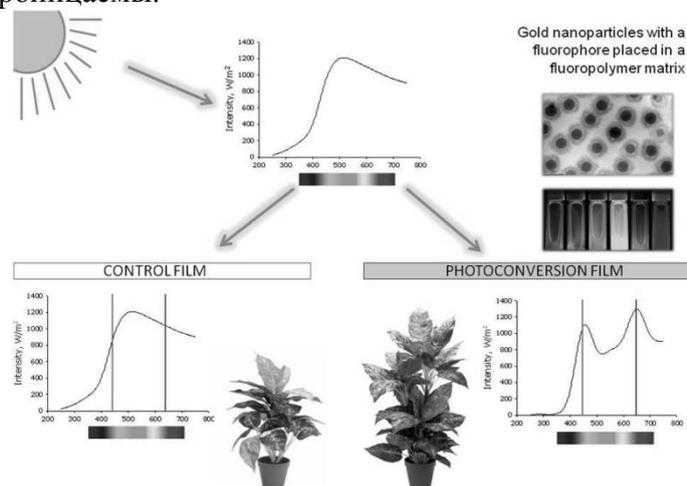


Рис.1 Концепция представленной работы. Верхний график показывает энергетический спектр Солнца на поверхности Земли. При прохождении через контрольную пленку она существенно не меняется (нижний левый график). При прохождении через фотопреобразовательные пленки из фторполимера его вклад в синий и красный компоненты увеличивается (нижний правый график). В результате в условиях высоких широт растения, растущие под пленками фторполимерной фотопреобразования, имеют преимущество.

С помощью искусственных источников света, имитирующих солнечный свет, были проведены первичные испытания фотоконверсионных пленок из фторполимера. Было показано, что при освещении модельным солнечным светом через фотоконверсионные полимерные пленки наблюдается заметное увеличение накопления биомассы растений салата (30%), капусты (25%) и гороха (15%). Мы предполагаем, что это связано с более эффективной работой фотосинтетического аппарата. Конечно, это предположение нуждается в дальнейшей проверке.

Работа частично поддержана Грантом Президента Российской Федерации МД-3811.2018.11 и проектом РФФИ 19-02-00061_a. Оптическая часть работы выполнена при поддержке программы (0024-2019-0004).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

4. Gudkov S.V., Andreev S.N., Barmina E.V., Bunkin N.F., Kartabaeva B.B., Nesvat A.P., Stepanov E.V., Taranda N.I., Khramov R.N., Glinushkin A.P. Effect of Visible Light on Biological Objects: Physiological and Pathophysiological Aspects // Physics of Wave Phenomena. 2017, Vol.25(3), P. 207–213.
5. Рахманкулова З.Ф. Физиологические Аспекты Взаимосвязи Фотосинтеза И Дыхания // Физиология Растений, 2019, Т. 66, номер 3, с. 178-188.
6. Gudkov S.V., Simakin A.V., Ivanov V.E., Barmina E.V., Baimler I.V., Rakov I.I., Katicheva L.A.,
7. Vodeneev V.A., Shafeev G.A. Creation and application of fluoropolymer photoconversion films

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ КОМПОНЕНТОВ ПОКРЫТИЯ ИМПЛАНТА С СУБСТРАТОМ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ
CALCULATION OF THE BONDING ENERGY OF THE IMPLANT COATING COMPONENTS WITH SUBSTRATE BY QUANTUM CHEMISTRY METHODS

Дашевский И.Н.
Dashevskiy I.N.

Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, dash@ipmnet.ru

Применение в костном протезировании (рис. 1) наноструктурированных биоактивных покрытий приводит к улучшению процесса остеоинтеграции, сокращению времени заживления и снижению частоты осложнений [1, 16]. С этой целью, в частности, успешно используются различные кальций-фосфатные соединения [6, 12], однако при этом были отмечены проблемы с прочностью адгезии кальций-фосфатных покрытий к титановой подложке [13]. Среди фосфатов жизненно важную роль для твердых тканей человека, таких как кости, зубная эмаль и дентин, играет гидроксиапатит [4, 14] (рис. 2).

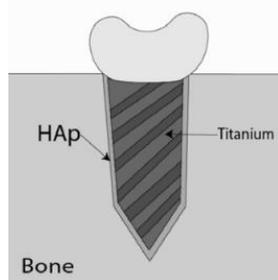


Рис.1 Общий вид зубного имплантата, ввинченного в челюсть.

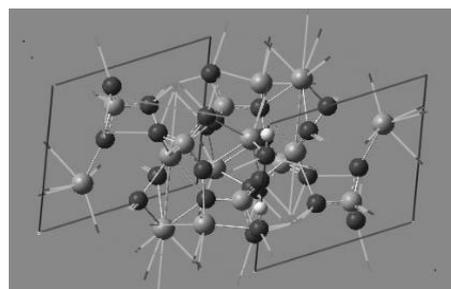


Рис.2 Ячейка кристалла гидроксиапатита (изображение из Кембриджской кристаллографической базы данных).

Гидроксиапатит является неорганическим компонентом человеческой кости, что побудило медиков использовать его при протезировании зубов и суставов (имплантаты из титана, покрытые гидроксиапатитом) [14], а также для замены костной ткани при хирургических операциях.

В настоящей работе описана модель для расчета энергии связи между кальций-фосфатными покрытиями и поверхностью титана [2]. Молекулярные структуры описываются с помощью не зависящего от времени уравнения Шредингера, которое затем решается на основе теории функционала плотности [5] в приближении Кона-Шама.

Для описания химического взаимодействия различных компонентов гидроксиапатита (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальцийфосфата (ТСР) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ между собой, а также и с титаном, и определения их геометрических и химических свойств была привлечена теория функционала плотности [10]. С использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP (трехпараметрический функционал Бекке-Ли-Янга-Парра), который хорошо изучен для ab initio расчетов [8], определялась энергия основного состояния многоатомных комплексов в системе Ti(II)-гидроксиапатит. Цель – теоретический расчет энергии связи HAp покрытий и титана.

Были получены оптимизированные структуры для изучавшихся комплексов и

выполнены расчеты их собственных частот (одним из необходимых условий экстремума при минимизации энергетических функционалов является отсутствие мнимых частот [9, 11]). При расчете энергий связи использовались стабильные комплексы. Энергии связи определяли как разницу между суммой энергий отдельных реагентов (например, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и Ti) и энергией продукта реакции ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ti}$). В частности, энергии связи были рассчитаны для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и составляющих его ионов. Все вычисления проводились с использованием пакета для расчета электронных структур Gaussian 16 редакции D.03 [7]. Изображения создавались с помощью GaussView 16.

В одноатомных расчетах мы использовали катион Ti с зарядом $2+$, поскольку это наиболее стабильная окисленная форма Ti . Фосфат, PO_4^{3-} и гидроксил, OH^- , являются анионами, и поэтому отрицательные анионы нейтрализуются положительными катионами Ti с образованием нейтральных комплексов.

В первой части расчетов для Ti^{2+} и многоатомных комплексов различных комбинаций анионов гидроксиапатита, а именно OH^- , PO_4^{3-} , мы сначала нашли энергию основного состояния, а затем вычислили поверхности потенциальной энергии (PES) и пути реакции, чтобы вывести новые стабильные конфигурации продуктов реакции Ti^{2+} и составляющих гидроксиапатитового покрытия, которые доставляют минимум на PES [3] (Рис. 3). Во второй части мы добавили катионы Ca^{2+} и повторили расчеты.

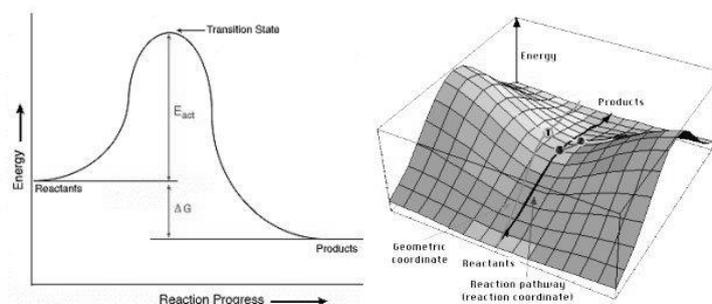
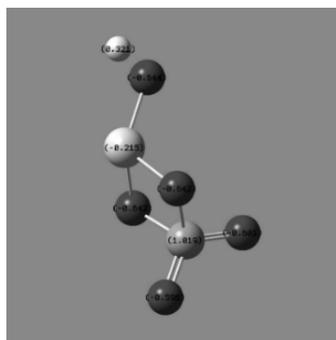


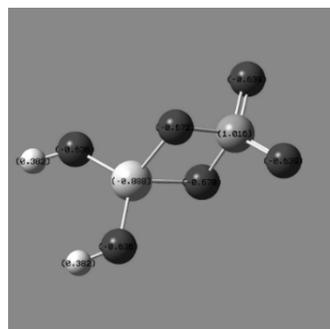
Рис. 3 Путь реакции. Расчет энергии связи.

Были проведены расчеты для многоатомных комплексов в системе Ti(II) -гидроксиапатит. На Рис. 4-6 показаны оптимизированные конфигурации продуктов соответствующих реакций. Для всех конечных геометрических структур после реакции были получены распределения электронной плотности и энергии основного состояния, а также равновесные углы и длины связей $\text{Ti}-\text{O}$. Были рассчитаны энергии связи между отдельными составляющими HAp и Ti .

Из рис. 4а видно, что $[\text{Ti}(\text{OH})\text{PO}_4]^{2-}$ имеет стулоподобную (механически надежную) структуру. По сравнению с собственными колебаниями фосфата, увеличение частоты при взаимодействии титана и кислорода означает более высокую энергию структуры. Кроме



(a)



(b)

Рис.4 Оптимизированная геометрия взаимодействия $Ti(II)$ с кислородом (а) в комплексе $Ti(OH)PO_4$. Энергия связывания составляет 2,03 а.е. (б) в комплекс $Ti(OH)_2PO_4$. Энергия связи составляет 2,09 а.е. (Ti - серый атом, O - красный атом, P - оранжевый атом).

того, длины связей между титаном и кислородом сократились, что также указывает на большую энергию связи.

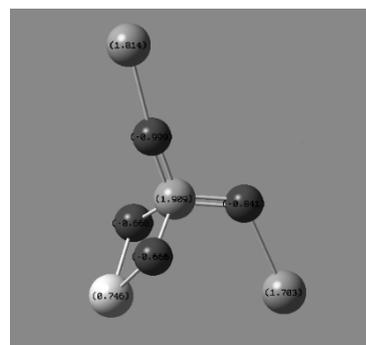
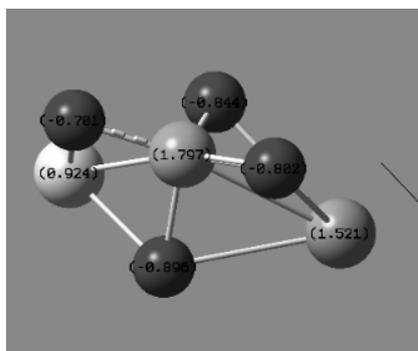
Следующий комплекс, $[Ti(OH)_2PO_4]^{3-}$, является хорошей демонстрацией того, насколько восприимчив $Ti(II)$ к увеличению электронной плотности при каждом изменении многоатомных структур (рис. 4б). Его энергия связи составляет 2,09 а.е. Титан последовательно получает электронную плотность больше, чем атом фосфора, а в последующих комплексах - больше, чем Ca (рис. 5-6). Атом фосфора также получает электронную плотность от атомов кислорода, но не так резко, как атом титана. Это постоянная тенденция, наблюдаемая по мере усложнения всех структур.

В наших расчетах мы сначала смоделировали взаимодействия катиона Ti^{2+} и анионов фосфата PO_4^{3-} и гидроксила OH^- как многоатомных комплексов гидроксиапатита, чтобы исследовать их взаимодействие / притяжение и электронный обмен во время реакции на интерфейсе $HAp-Ti$. На следующем шаге мы добавили положительный Ca^{2+} для более полного изучения взаимодействия компонентов Ti и HAp на интерфейсе. Теперь ионы фосфора (оранжевый на рис. 6) и Ti (серый) дополняются еще одним положительно заряженным атомом Ca (зеленый).

Ранее в ходе исследования было установлено, что комплекс $[TiPO_4]$ демонстрирует очень высокую электронную плотность в направлении орбитали атома Ti . Заряд титана изменился с $2+$ до примерно $0,124+$. Атом фосфора (оранжевого цвета на рис. 5а) получил значительно меньший прирост электронной плотности, т.е. на него влияние гораздо меньше, чем на титан. Однако с добавлением Ca^{2+} (рис. 5а, б) появляется больше доступного орбитального пространства. Естественно, это приведет к более положительному заряду для титана, фосфора и кальция. Мы все еще можем ожидать, что титан будет наиболее подвержен влиянию. Энергия основного состояния Ti^{2+} составляет приблизительно -844,42 а.е., $Ca^{2+} + PO_4^{3-}$ имеет энергию основного состояния около -1319,896 а.е., а $Ti^{2+} + Ca^{2+} + PO_4^{3-}$ имеет энергию основного состояния -2169,1466 а.е., поэтому их энергия связи составляет около 4,8306 а.е.

На рис. 5б вновь видно, что электронная плотность $Ti(II)$ находится под значительно большим влиянием, чем электронная плотность фосфора или кальция. Отметим, однако, что, несмотря на то, что с появлением еще одного атома кальция возникает дополнительное орбитальное пространство, электронная плотность титана и фосфора увеличивается по сравнению с вариантом рис. 5а. Это говорит о том, что атом кальция становится наиболее электронно независимым во всех структурах. $Ti(II)$ имеет энергию основного состояния приблизительно -844,42 а.е. и $2Ca^{2+} + PO_4^{3-}$ имеет энергию основного состояния -1997,396 а.е., тогда как $Ti^{2+} + 2Ca^{2+} + PO_4^{3-}$ имеет энергию основного состояния 4,2406 а.е.

Структура на рис. 6 представляет собой комплекс, который находится на пути к $[Ti^{2+}(Ca)^{2+}2PO_4^{3-}]$. При добавлении к структуре на Рис. 5а еще одного атома кислорода



(a)

(b)

Рис.5 Стационарная геометрия Ti(II) с кислородом (а) в $[Ti^{2+} + (Ca)^{2+} + PO_4^{3-}]$; (б) в $[Ti^{2+} + 2(Ca)^{2+} + PO_4^{3-}]$ (Ti - серый атом, O - красный атом, P - оранжевый атом, Ca - зеленый атом).

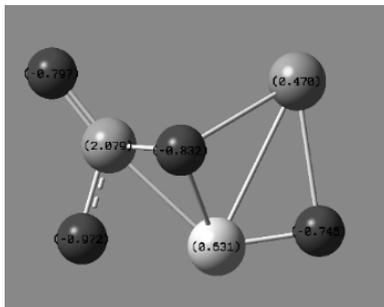


Рис.6 Стационарная геометрия Ti(II) с кислородом в $[Ti^{2+}(Ca)^{2+}PO_4^{3-} + O]$ (Ti - серый атом, O - красный атом, P - оранжевый атом, Ca - зеленый атом).

последнему выгоднее связаться с атомом кальция и атомом титана. В этом случае комплекс имеет отрицательный заряд, и из титана, фосфора и кальция наиболее подвержена влиянию электронная плотность кальция. Мы, однако, полагаем, что при добавлении еще 3 атомов кислорода и одного фосфора атом кальция возобновит свою преимущественно независимую роль в комплексах.

Если рассматривать структуры как с кальцием, так и с титаном, то становится очевидным, что по мере роста сложности структур наименее подверженной влиянию становится электронная плотность кальция. В данном исследовании это оказалось несколько неожиданным, поскольку до того с усложнением структур наиболее независимо вела себя обычно электронная плотность фосфора. Было бы интересно исследовать эту связь электронных плотностей фосфора и кальция при их взаимодействии с титаном.

Электронная плотность титана резко увеличивается при каждом усложнении структуры, но эффект сглаживается при появлении атомов кальция. Это демонстрируют числа заряда на каждом атоме на рисунках 4-6. На рисунках 4а и 4б показано, что фосфор является преимущественно положительным, а на рисунках 5а, 5б, 6 показаны заряды после введения кальция. Прослеживается отчетливая тенденция, по которой наименее занятого орбитального пространства начинает требовать кальций, в то время как до введения кальция эту роль играл фосфор. Кроме того, увеличивается прочность связи между Ti и соседними атомами кислорода, поскольку длина связей между Ti и O имеет тенденцию к уменьшению. Это взаимодействие титана с кислородом может оказаться важным в приложении к остеоинтеграции, поскольку титан будет притягиваться к кислороду в ТСР, оставляя атомы кальция открытыми для взаимодействия с костной тканью человека. Поскольку орбитальное пространство титана становится все более занятым электронами от соседних атомов кислорода, мы предполагаем, что существует ограниченное число фосфат-ионов, которые могут образовывать связь с одним атомом титана, особенно в присутствии большего количества катионов, таких как кальций. Это говорит о том, что фосфат-титановые (II) взаимодействия могут выступать для этой модели в качестве параметра, ограничивающего ее объем. Фосфор, по-видимому, служит мостиком от положительного титана к отрицательному кислороду, слегка положительному фосфору, отрицательному кислороду, положительному кальцию, и далее к человеческой кости.

Полученные результаты побуждают задаться вопросом о том, какими должны быть «оптимальные» значения адгезионной прочности между NaP и Ti, чтобы не мешать естественным процессам заживления после операции. Аналогичным образом после того, как в кость устанавливают имплантат, естественно задаться вопросом, какой должна быть

оптимальная прочность связи имплантата с костью, чтобы ускорить остеоинтеграцию имплантата в кости и избежать помех естественным функциям организма. В этом отношении следует также учитывать взаимодействия между титаном, фосфором и кальцием, поскольку изначально положительный титан (II) имеет сродство к отрицательным атомам кислорода. В этих структурах редко можно увидеть связь между кальцием и титаном, что может привести к тому, что атомы кальция в ТСП будут взаимодействовать с костной тканью человека. На рисунке 5б показано, как атомы кальция имеют тенденцию вытягиваться наружу, частично из-за притяжения между атомами титана и атомами кислорода.

Работа выполнена совместно с А.В. Балугеиной, П. Тодебуш и Ч. Кэмпбеллом по теме государственного задания (№ госрегистрации АААА-А17-117021310386-3) и при частичной поддержке грантов РФФИ №17-08-01579 и №17-08-01312. Использовалась среда экстремальных научных и инженерных исследований (XSEDE) при поддержке гранта Национального научного фонда АСИ-1548562 [16].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Albrektsson T., Johansson, C. (2001). "Osteoconduction, Osteoconduction and Osseointegration," *European Spine Journal*, p. S96-S101.
2. Balueva, A.V. and Dashevskiy, I.N. (2017). "Atomistic Modeling and Strength Calculations of Ni-Al Submicron and Nanosized Composites." *Proceedings of the 7th International Conference on Mechanics and Materials in Design, Albuferia/Portugal June 11 - 15 2017*, Editors J.F. Silva and S.A. Meguid, Publ. INEGI/FEUP, p. 1501 – 1502.
3. Carr, J.M., Trygubenko, S.A. and Wales, D. J. (2005). "Finding pathways between distant local minima," *J. Chem. Phys.*, 122, p. 234903-234910.
4. Ching, W.Y., Paul Rulis, P., Misra, A. (2009). Ab initio elastic properties and tensile strength of crystalline hydroxyapatite, *Acta Biomaterialia*, 5, p 3067–3075.
5. Elber, R.; Karplus, M. (1990). "Enhanced sampling in molecular dynamics. Use of the time-dependent Hartree approximation for a simulation of carbon monoxide diffusion through myoglobin," *Journal of the American Chemical Society*, v 112, n 25, p 9161-1969.
6. Eliaz, N., & Metoki, N. (2017). "Calcium Phosphate Bioceramics: a Review of Their History, Structure, Properties, Technologies and Biomedical Applications," *Materials*, 10(4), p. 1-104.
7. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., et al. (2016). *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, <http://www.gaussian.com/>.
8. Gross, A., Wei, C.-M. and Scheffler, M. (1998). "Poisoning of hydrogen dissociation at Pd (100) by adsorbed sulfur studied by ab-initio quantum dynamics and ab-initio molecular dynamics," *Surface Science*, 416, p. L1095 – L1100.
9. Jonsson, H., Mills, G. and Jacobsen, K.W. (1998). "Nudged elastic Band Method for finding minimum energy paths of transitions. Chapter 6," in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, Editors Ciccotti and D.F. Coker (World Scientific), 385 pp.
10. Kohn, W., Holthausen, M (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, 295 pp.
11. Kwon, K., Kubicki, J. (2004). "Molecular Orbital Theory Study on Surface Complex Structures of Phosphates to Iron Hydroxides: Calculation of Vibrational Frequencies and Adsorption Energies," *Langmuir* 2004, 20, 2004 American Chemical Society Published on Web 09/08/2004, p. 9249-9254.
12. León, B.B., Jansen, J.A. (2009). "Thin calcium phosphate coatings for medical implants," *N. Y. : Springer*, 2009, 326 p.
13. Misch, C.E., Perel, M.L., Wang, H.L. (2008). "Implant success, survival, and failure: the International Congress of Oral Implantologists (ICOI) Pisa Consensus Conference," *Implant Dent.*, Vol. 17. № 1. p. 5-15.
14. Mostafa, N.Y., Brown, P.W. (2007). Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite:

- Structure and substitutions, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 68, p 431–437.
15. Towns, John, Timothy Cockerill, Maytal Dahan, Ian Foster, Kelly Gaither, Andrew Grimshaw, Victor Hazlewood, Scott Lathrop, Dave Lifka, Gregory D. Peterson, Ralph Roskies, J. Ray Scott, Nancy Wilkins-Diehr, "XSEDE: Accelerating Scientific Discovery", Computing in Science & Engineering, vol.16, no. 5, pp. 62-74, Sept.-Oct. 2014, doi:10.1109/MCSE.2014.80.
 16. Vladescu, A., Surmeneva, M.A., Cotrut, C.M. [et al.] (2016). Handbook of Bioceramics and Biocomposites, Antoniac, I.V. (ed.). I. V., Cham : Springer, p. 703–733.

**ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА С ГРАДИЕНТНОЙ РАЗНОУРОВНЕВОЙ
ПОРИСТОСТЬЮ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВ Fe_2O_3
РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ**

**THE RECEIPT OF THE MATERIAL WITH POROSITY GRADIENT BY THE METHOD
OF HOT PRESSING OF Fe_2O_3 POWDERS OF DIFFERENT DISPERSITY**

Демиров А.П., Блинков И.В., Аникин В.Н., Юдин А.Г.¹

Demirov A.P., Blinkov I.V., Anikin V.N., Yudin A.G.¹

¹ Россия, НИТУ «МИСиС», apdemirov@gmail.com

Пористые материалы активно используются для создания каталитических мембранных реакторов [1], фильтров [2], фотоэлектродов [3] и других устройств в которых развитая поверхность существенно улучшает их свойства. Оксид железа $\alpha-Fe_2O_3$ обладает высокой поглощательной способностью в широком диапазоне длин волн света, что делает его перспективным веществом для создания фотоэлектрода с помощью которого производится расщепление воды в методе фотоэлектролиза [4]. Создание нанопористости в подобных материалах повышает поглощательную способность [5], однако нанопоры снижают смачиваемость фотоэлектрода тем самым снижает реакционную площадь [6], что снижает эффективность процесса фотоэлектролиза. Данную проблему можно решить путем создания материала с градиентной разноуровневой пористостью.

Для создания материала с градиентной разноуровневой пористостью было синтезировано 2 серии порошков. Методом осаждения десятипроцентных водных растворов $Fe(NO_3)_3$ и KOH при pH 11 был получен порошок $\alpha-Fe_2O_3$ со средним размером частиц порядка 12 нм. Методом спрей-пиролиза из десятипроцентного водного раствора $Fe(NO_3)_3$ при температуре 1000 °С были получены полые сферы размером 1,5 мкм, которые состоят из частиц размером около 150 нм. Размер частиц определен из значения удельной поверхности при расчете предполагалось, что частицы имеют сферическую форму. Порошки были загружены в пресс-форму двумя слоями, спекание проводилось при нагрузке 10 МПа, температуре 900 °С в течение пяти минут.

На рисунках 1 – 3 представлены СЭМ-изображения образца. Из рисунка 1 видно, что спеченный образец не имеет трещин, крупных пор и других макродефектов. Рисунки 2 и 3 демонстрируют реализованную разноуровневую пористость: часть образца, состоящая из нанопорошка преимущественно имеет размер пор около 500 нм, а другая часть, состоящая из полых сфер, имеет размер пор порядка 1 – 1,5 мкм.

Таким образом, был получен материал, который благодаря своей структуре может обладать повышенной поглощательной способностью солнечного света за счет наличия субмикро- и нанопор и высокой реакционной поверхностью за счет микропор. Дальнейшие исследования фотовольтаических свойств и смачиваемости данного материала позволят определить возможные области его применения.

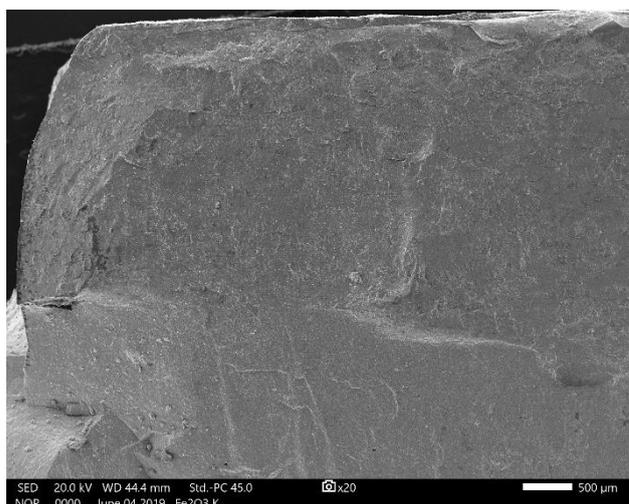


Рис.1 Общий вид образца.

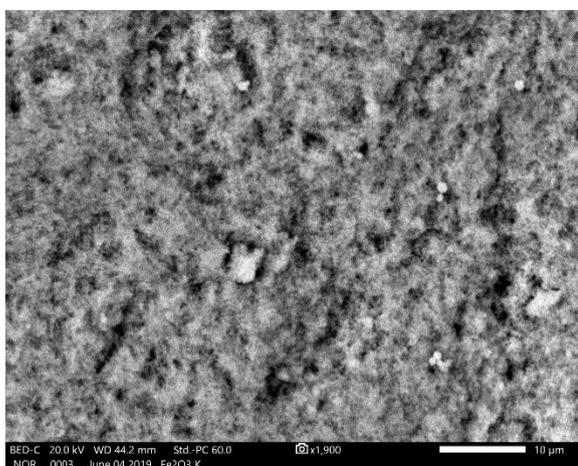


Рис.2 Поверхность образца со стороны спеченного нанопорошка.

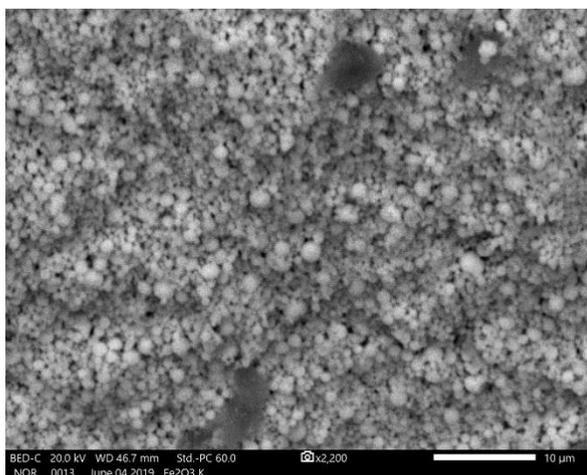


Рис.3 Поверхность образца со стороны спеченных микропор.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

17. Зырянов В.В., Каракчиев Л.Г. Пористый субстрат для керамических проводящих мембран//Неорганические материалы, 2008, том 44, №4.
18. Шевченко Д.С., Цыганова Т. А., Рахимова О. В. Применение полиоксомолибдата для создания биоактивного мембранного фильтра на основе высококремнеземного пористого

стекла//СТЕКЛО: НАУКА И ПРАКТИКА Сборник тезисов международной конференции, 2017.

19. Gerardo Colyn Towards the hydrogen production by photocatalysis//Applied Catalysis A: General, 2016, V. 518.
20. Wang Y, Wang J, Deng R, Xu S, Lv X, Zhou J, Li S, Cao F, Qin G, Preparation and Photocatalytic Property of Porous Fe₂O₃ Nanoflowers//Materials Research Bulletin, 2018.
21. Hua Cheng, Lingxi Zheng Chun Kwan Tsang, Jie Zhan et al, Electrochemical fabrication and optical properties of periodically structured porous Fe₂O₃ films//Electrochemistry Communications, 2012, V. 20.
22. Масычева В. И., Даниленко Е. Д., Белкина А. О. и другие, Наноматериалы. Регуляторные вопросы//Ремедиум, 2008, №9.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА СЕДИМЕНТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ZnO THE INFLUENCE OF ELECTROLYTE CONCENTRATION ON NANOPARTICLES SEDIMENTATION

Досымбетова А.А.¹, Годымчук А.Ю.²
Dosymbetova A.A., Godymchuk A.Yu.

¹*Сибирский государственный индустриальный университет, ул. Кирова, 42, Новокузнецк, 654006, Россия*

²*Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050, Россия,
arina_dosymbetova@mail.ru*

В настоящее время наночастицы ZnO уже являются добавками при изготовлении резиновых изделий, высококачественной краски, солнцезащитных кремов [1], пьезоэлектрических устройств, дисплеев, солнечных батарей и других изделий [2]. Наночастицы ZnO, обладая высокой яркостью с узким спектром испускания, высокой фотостабильностью, могут применяться для очистки сточных вод [1], в оптоэлектронике, фотокатализе, в качестве биологических меток и сенсоров [3].

Большой спрос на наночастицы приводит к увеличению объемов их производства, а, следовательно, созданию источников для выделения их в окружающую среду [4]. Экоотоксикологи рассматривают наночастицы металлов как класс высокотоксичных и опасных загрязнителей гидросферы [5]. Согласно литературному обзору на поведение наночастиц в водных средах оказывает их размер и концентрация [6], pH и состав среды [7]. При этом одним из важных параметров является содержание электролитов и их природа. Не смотря на важность вопроса по исследованию поведения частиц в поверхностных водах, данных в литературе до сих пор не достаточно, чтобы прогнозировать поведение наночастиц в сложных солевых растворах. Поэтому целью настоящей работы являлось оценить седиментационные свойства промышленных наночастиц в водных суспензиях с разной концентрацией электролита.

В работе использовали промышленные нанопорошки оксида цинка со средним размером 20 и 100 нм, соответственно, ZnO-20 (NanoAmor, США) или ZnO-100 (ООО Эмпилс, Россия). Для проведения исследования в пластиковых стаканах готовили 50 мл суспензии с концентрацией частиц 200 мг/л на основе водного раствора NaCl (х.ч., ГОСТ 4233-77) с концентрацией соли 0...20%. Взвешивание проводили на электронных весах ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность ±0,0001). Растворы соли готовили на основе дистиллированной воды (pH=6,5±0,6, проводимость 0,2 мкС, Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия). стакан с приготовленной суспензией закрывали крышкой и помещали в

ультразвуковую ванну ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) на 10 минут. После обработки из середины раствора отбирали аликвоту 2 мл для анализа.

Для оценки седиментационных свойств наночастиц измеряли коэффициент светопропускания суспензий ($T, \%$) при 440 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Россия). За эталон брали дистиллированную воду ($T=100\%$). Измерения проводили в стеклянных цилиндрических кюветах в течение часа. При измерениях не допускали перемешивание суспензии. Измерения проводили не менее трех раз, перед каждым исследованием суспензии готовили заново. По полученным данным рассчитывали изменение коэффициента светопропускания $\Delta T_{60}, \%$.

На рис.1 представлены зависимости коэффициента светопропускания T суспензии наночастиц ZnO-20 во времени. Абсолютное значение T , определенное методом спектрофотометрии, не может свидетельствовать о размерах и количестве частиц в суспензиях. Однако, изменение коэффициента светопропускания позволяет косвенно оценить скорость осаждения частиц или стабильность суспензий.

Видно, что со временем происходит осветление всех суспензий, т.к. коэффициент светопропускания $T, \%$ увеличивается (рис.1), и это свидетельствует об осаждении частиц. При этом процесс осаждения можно разделить на 3 этапа: до 20 мин (ΔT_1), 20...40 мин (ΔT_2), и 40...60 мин (ΔT_3). Очевидно, что во всех суспензиях на втором этапе наблюдается максимальная скорость осаждения частиц. Например, для суспензии на основе 5% и 10% NaCl $\Delta T_1, \Delta T_2$ и ΔT_3 , соответственно, составляют 5,5...10,9...6,3% и 4,5...8,3...5,9% (рис.1).

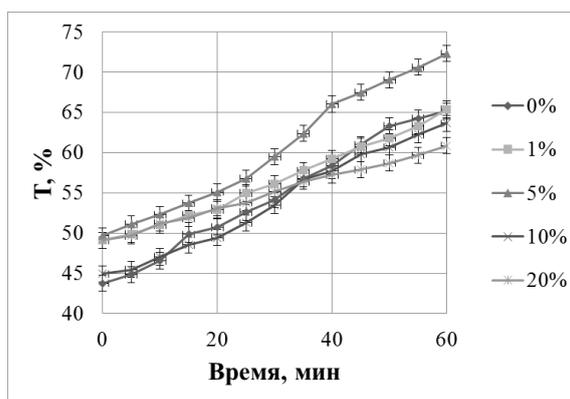


Рис.1 Изменение во времени коэффициента светопропускания ($T, \%$) суспензий наночастиц ZnO-20 при разной концентрации NaCl 0...20%.

Изменение величины T в течение часа ($\Delta T_{60}, \%$, рис. 2, 3) позволяет в целом оценить и сравнить стабильность суспензий, приготовленных в разных условиях. Видно, что при концентрации электролита до 0...5% седиментационная устойчивость суспензий ZnO-20 не меняется, т.к. значение ΔT_{60} колеблется в рамках ошибки эксперимента и составляет $23 \pm 2\%$ (рис.2). Но с увеличением концентрации соли до 20% седиментационная устойчивость суспензий наночастиц ZnO-20 увеличивается, т.к. величина T уменьшается: так, в ряду концентраций NaCl 5...10...20% ΔT_{60} ZnO-20 составляет 23...18...12% (рис.2).

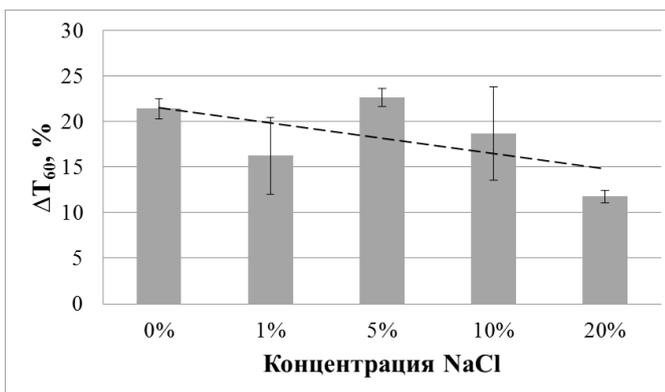


Рис.2 Влияние концентрации NaCl на седиментационные свойства (ΔT_{60} , %) суспензий наночастиц ZnO-20.

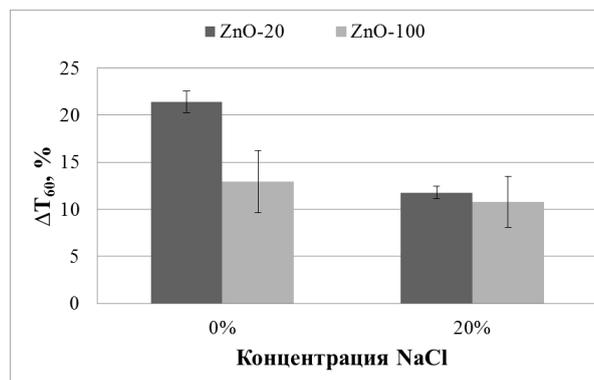


Рис.3 Влияние размера наночастиц на седиментационные свойства (ΔT_{60} , %) суспензий в растворах NaCl.

Далее установлено, что с уменьшением размера частиц седиментационная устойчивость суспензий значительно снижается: без добавления соли частицы ZnO-20 в суспензии осаждаются быстрее, чем ZnO-100, т.к. снижается величина ΔT_{60} . Так, при уменьшении размеров частиц от 100 до 20 нм значение ΔT_{60} увеличивается на 50% (рис.3, точка 0%). В то время как в суспензиях с высоким содержанием соли размер частиц не оказывает значительного влияния на скорость осаждения частиц ZnO: величина ΔT_{60} для обоих образцов составляет $11 \pm 0,5\%$ (рис.3, точка 20%).

Таким образом, на примере наночастиц оксида цинка со средним размером 20 и 100 нм показано влияние размера частиц и концентрации NaCl на скорость осаждения частиц в растворе электролита. С помощью метода спектрофотометрии продемонстрировано, что в суспензиях с содержанием NaCl 0...5% добавление соли не влияет на седиментационную устойчивость суспензий, но частицы становятся более устойчивыми к осаждению при концентрации NaCl более 10%. Также установлено, что в водной суспензии при уменьшении размеров частиц в 5 раз скорость осаждения увеличивается в 2 раза. В сильно соленой среде (20 % NaCl) размер не влияет на скорость осаждения частиц.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Shaikhina A.K., Aimakova A.A. Technology of the future: use of nanopowers. Nano settings process//Theoretical & Applied Science, 2017. P. 54–58.
2. Klingshirn C.F., Meyer B.K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. Zinc Oxide from fundamental properties towards novel applications//Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. P. 359.
3. Шаляпина А.Я., Полякова Л.А., Запорожец М.А., Хохлов Э.М., Губин С.П. Реакционная способность наночастиц; взаимодействие наночастиц оксидов цинка и меди с ионами железа в щелочной среде//Журнал неорганической химии, 2011, том 56. № 8. С. 1253–1258.
4. Крысанов Е.Ю., Павлов Д.С., Демидова Т.Б., Дгебуадзе Ю.Ю. Наночастицы в окружающей среде и их влияние на гидробионтов//Известия РАН. Серия биологическая, 2010. № 4. С. 478-485.
5. Томилина И.И., Гремячих В.А., Гребенюк Л.П., Клевлеева Т.Р. Влияние нано-, микрочастиц и ионов цинка на пресноводных гидробионтов разных трофических уровней//Биология внутренних вод, 2014. № 1. С. 93-102.
6. Yu-Huei Peng, Chih-ping Tso, Yi-chun Tsai, Cheng-ming Zhuang, Yang-hsin Shih. The effect of electrolytes on the aggregation kinetics of three different ZnO nanoparticles in water//Science of the Total Environment, 2015. P. 183-190.

7. Meijie Ren, Harald Horn, Fritz H. Frimmel. Aggregation behavior of TiO₂ nanoparticles in municipal effluent: Influence of ionic strength and organic compounds//Water Research, 2017. V.123. P. 676-686.

**ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОН-ТРАНСПОРТНОГО СЛОЯ ОКСИДА ЦИНКА И
ОКСИДА ОЛОВА [6,6]-ФЕНИЛ-С61-МАСЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ
PASSIVATION OF THE ELECTRON-TRANSPORT LAYER OF ZINC OXIDE BY FULLERENE
DERIVATIVES AND METAL SULPHIDES TO PRODUCE HIGHLY EFFICIENT PEROVSKITE
SOLAR CELLS**

Дубинина Т.С.

Dubinina T.S.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, tatjana.dubinina2011@yandex.ru

Использование возобновляемых источников энергии потенциально может заменить традиционные ископаемые источники. Перовскитные солнечные батареи являются, пожалуй, одним из наиболее значимых открытий в области фотовольтаики за последнее десятилетие. За менее чем десять лет, эффективность преобразования света данным типом солнечных батарей достигла 22%, что сравнимо с наиболее перспективными пленками полупроводников, такими как арсенид галлия или кристаллический кремний. Наиболее часто используемая архитектура перовскитной солнечной батареи продемонстрирована на рисунке 1.

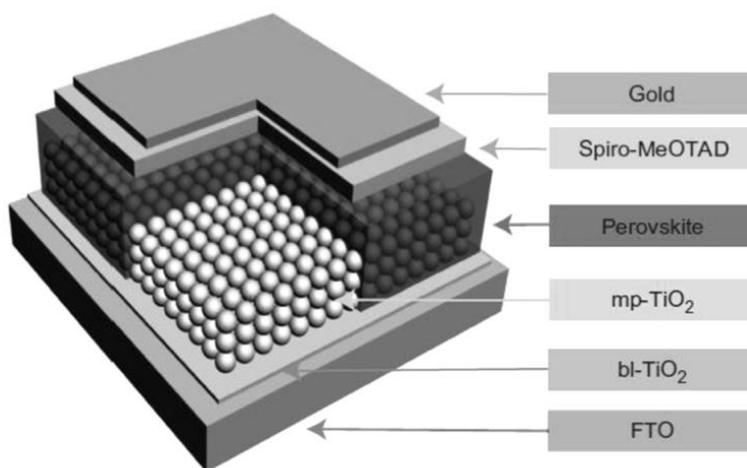


Рис.1 «Стандартная» структура перовскитной солнечной батареи.

Однако, пока что, несмотря на перспективность, технология все еще находится на раннем этапе развития и имеет множество нерешенных проблем, главной из которых является нестабильность гибридных перовскитных материалов семейства йодоплумбата метиламмония CH₃NH₃PbI₃. (MAPbI₃), играющих роль светопоглощающего слоя.

Потенциальное решение данной проблемы – введение дополнительных пассивирующих покрытий, которые предотвратят контакт перовскита с оксидом цинка. Лучшим вариантом выбора пассивирующего слоя являются слои полупроводников n-типа, предоставляющие дополнительные дырочно-блокирующие свойства для повышения напряжения холостого хода солнечных батарей.

Результаты занесены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики солнечной батареи

Пассивирующий слой	U_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm ²	FF, %	η , %
без пассивирующего слоя	204±71	0,20±0,07	33,7±4,1	0.010±0,005
Направление тока	С использованием [6,6]-фенил-сб1-масляной кислоты в качестве пассивирующего слоя			
Прямой	1116,0±25	22,44±0,6	79,29±3,7	19,86±1,53
Обратный	1116,0±32	22,4±0,7	81,18±4,9	20,3±1,14

Ниже представлен график деградации устройств в зависимости от используемого пассивирующего слоя

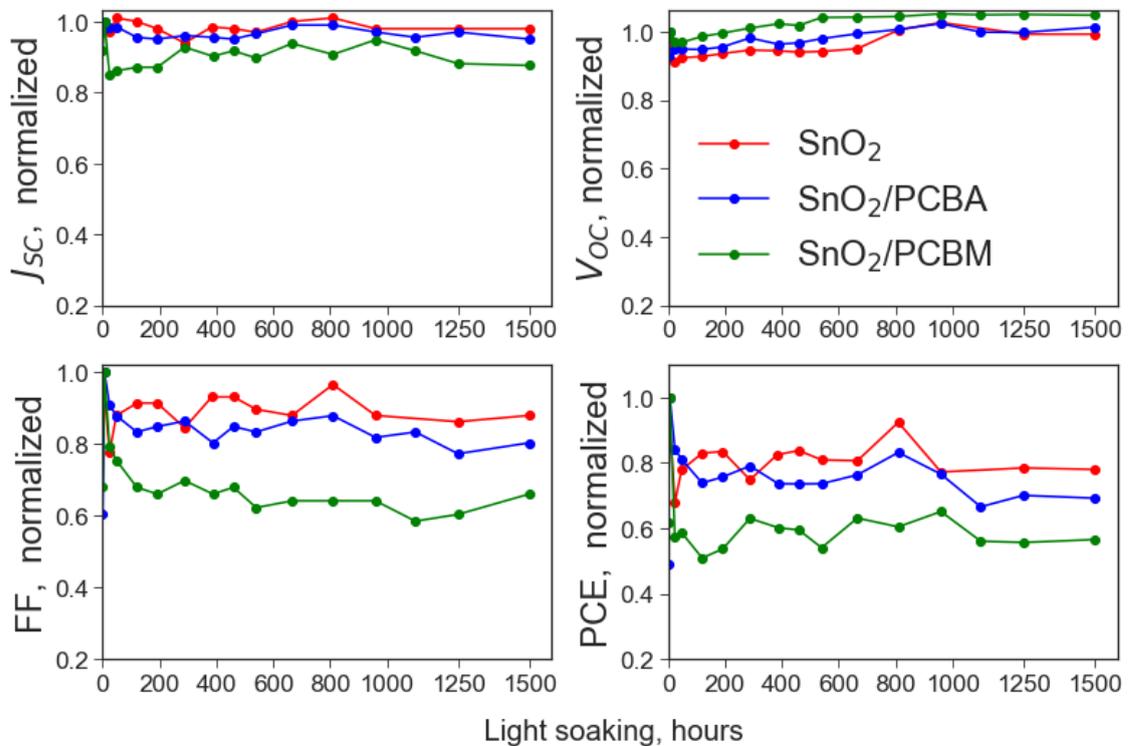


Рис.2 Деградация солнечных батарей при непрерывном воздействии света при температуре 50 °С в инертной атмосфере газа N₂.

Из результатов, представленных в таблице и на графике следует, что максимальный показатель эффективности соответствует устройствам с использованием в качестве пассивирующего слоя [6,6]-фенил-сб1-масляную кислоту.

Результатом работы стало обнаружение положительного влияния пассивации пленок оксида олова PCBA, что позволило увеличить КПД перовскитных солнечных батарей от <0,1% до 20,30%, что стало рекордом для устройств данной конфигурации.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении П.А. Трошину.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Wang, D., Wright, M., Elumalai, N. K., & Uddin, A. (2016). Stability of perovskite solar cells.

Solar Energy Materials and Solar Cells, 147, 255–275. doi:10.1016/j.solmat.2015.12.025

2. Tang, G., Liu, H., & Zhang, W. (2013). The variation of optical band gap for ZnO:In films prepared by sol-gel technique. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 1–5. doi:10.1155/2013/348601
3. Chandiran, A. K., Abdi-Jalebi, M., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2014). Analysis of Electron Transfer Properties of ZnO and TiO₂ Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano*, 8(3), 2261–2268. doi:10.1021/nn405535j
4. Kumar, M. H., Yantara, N., Dharani, S., Graetzel, M., Mhaisalkar, S., Boix, P. P., & Mathews, N. (2013). Flexible, low-temperature, solution processed ZnO-based perovskite solid state solar cells. *Chemical Communications*, 49(94), 11089. doi:10.1039/c3cc46534a
5. Bi, D., Boschloo, G., Schwarzmüller, S., Yang, L., Johansson, E. M. J., & Hagfeldt, A. (2013). Efficient and stable CH₃NH₃PbI₃-sensitized ZnO nanorod array solid-state solar cells. *Nanoscale*, 5(23), 11686. doi:10.1039/c3nr01542d
6. Zhang, P., Wu, J., Zhang, T., Wang, Y., Liu, D., Chen, H., ... Li, S. (2018). Perovskite Solar Cells with ZnO Electron-Transporting Materials. *Advanced Materials*, 30(3), 1–20. doi:10.1002/adma.201703737
7. Azmi, R., Lee, C. L., Jung, I. H., & Jang, S. Y. (2018). Simultaneous Improvement in Efficiency and Stability of Low-Temperature-Processed Perovskite Solar Cells by Interfacial Control. *Advanced Energy Materials*, 1702934, 1–7. doi:10.1002/aenm.201702934
8. Cheng, Y., Yang, Q.-D., Xiao, J., Xue, Q., Li, H.-W., Guan, Z., ... Tsang, S.-W. (2015). Decomposition of Organometal Halide Perovskite Films on Zinc Oxide Nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(36), 19986–19993. doi:10.1021/acsami.5b04695
9. Arafat Mahmud, M., Kumar Elumalai, N., Baishakhi Upama, M., Wang, D., Gonçalves, V. R., Wright, M., ... Uddin, A. (2018). Cesium compounds as interface modifiers for stable and efficient perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174(May 2017), 172–186. doi:10.1016/j.solmat.2017.08.032
10. Cao, J., Wu, B., Chen, R., Wu, Y., Hui, Y., Mao, B. W., & Zheng, N. (2018). Efficient, Hysteresis-Free, and Stable Perovskite Solar Cells with ZnO as Electron-Transport Layer: Effect of Surface Passivation. *Advanced Materials*, 1705596, 1–9. doi:10.1002/adma.201705596
11. Oba, F., Nishitani, S. R., Isotani, S., Adachi, H., & Tanaka, I. (2001). Energetics of native defects in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 90(2), 824–828. doi:10.1063/1.1380994
12. Brillson, L. J., & Lu, Y. (2011). ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts. *Journal of Applied Physics*, 109(12). doi:10.1063/1.3581173
13. Qin, F., Meng, W., Fan, J., Ge, C., Luo, B., Ge, R., ... Zhou, Y. (2017). Enhanced Thermochemical Stability of CH₃NH₃PbI₃ Perovskite Films on Zinc Oxides via New Precursors and Surface Engineering. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(31), 26045–26051. doi:10.1021/acsami.7b07192
14. Yang, J., Siempelkamp, B. D., Mosconi, E., De Angelis, F., & Kelly, T. L. (2015). Origin of the Thermal Instability in CH₃NH₃PbI₃ Thin Films Deposited on ZnO. *Chemistry of Materials*, 27(12), 4229–4236. doi:10.1021/acs.chemmater.5b01598
15. Zhang, W., Xiong, J., Jiang, L., Wang, J., Mei, T., Wang, X., ... Li, J. (2017). Thermal Stability-Enhanced and High-Efficiency Planar Perovskite Solar Cells with Interface Passivation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(44), 38467–38476. doi:10.1021/acsami.7b10994
16. Li, S., Zhang, P., Wang, Y., Sarvari, H., Liu, D., Wu, J., ... Chen, Z. D. (2017). Interface engineering of high efficiency perovskite solar cells based on ZnO nanorods using atomic layer deposition. *Nano Research*, 10(3), 1092–1103. doi:10.1007/s12274-016-1407-0
17. Wang, C., Xiao, C., Yu, Y., Zhao, D., Awani, R. A., Grice, C. R., ... Yan, Y. (2017). Understanding and Eliminating Hysteresis for Highly Efficient Planar Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 7(17), 1–9. doi:10.1002/aenm.201700414.

**БАКТЕРИЦИДНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ
НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (I): ПОЛУЧЕНИЕ И
СВОЙСТВА**

**BACTERICIDAL HYBRID NANOCOMPOSITE FILMS BASED ON NANOCELLULOSE AND
CUPROUS OXIDE (I) NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND PROPERTIES**

Евдокимова О.Л.¹, Белоусова М.Е.², Евдокимова А.В.³, проф., Агафонов А.В.^{1,3}

Evdokimova O.L., Belousova M.E., Evdokimova A.V., Agafonov A.V.

¹ Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, *olga_evdokimova@outlook.com*,
ava@isc-ras.ru

² Россия, Всероссийский НИИ сельскохозяйственной микробиологии, *m.belousova@arriam.ru*

³ Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет,
anastasia.eudokimova@mail.ru

В настоящее время, поиск новых превентивных/терапевтических стратегий для предотвращения развития инфекций является одним из главных приоритетов на международном уровне. Гибридные системы на основе наноцеллюлозы и наночастиц неорганических оксидов представляют собой альтернативную стратегию разработки антибиотических средств для лечения бактериальных инфекций без каких-либо или минимальных побочных эффектов наряду с отсутствием развития резистентности со стороны патогенна. Применение наноцеллюлозы в качестве биоматрицы в сочетании с наночастицами оксидов металлов открывает возможности создания эффективных материалов, обладающих новыми, не присущими целлюлозе свойствами, такими как бактерицидными, магнитными, каталитическими и т.д. Благодаря антибактериальным свойствам, проявляемым наночастицами оксидов металлов, такие наноматериалы способны заполнить пробелы, в которых антибиотики часто терпят неудачу.

В связи с этим, цель данной работы заключалась в разработке низкотемпературных растворных методик получения гибридных органо-неорганических нанокompозитных пленок на основе стабильных водных суспензий наноразмерной целлюлозы и золь наночастиц оксидов металлов. Нанокристаллическая целлюлоза сферической формы получена с помощью модифицированного оригинального метода, основанного на первичном растворении исходного сырья в растворе тетракоординированного комплексного аммиаката меди на первой стадии, и кислотным гидролизом слабоконцентрированной серной кислотой на второй. Установлено, что размер наночастиц целлюлозы в водном растворе зависит от соотношения реагентов в гидролизной смеси. Для получения гибридной пленки на основе наноцеллюлозы и наночастиц оксида меди разработан быстрый и эффективный микроволново-ассистированный полиольный метод, основанный на использовании глицерина в качестве экологически безопасного восстановителя. Выявлены факторы, оказывающие влияние на формирование наночастиц оксида меди в водных золях и их размер. Морфологические и структурные свойства полученных наночастиц оксидов металлов и гибридных пленок на их основе исследованы с помощью современных инструментальных методов: динамического светорассеяния света (размер частиц, дзета потенциал), сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, ЭДС анализа, рентгенофазового анализа, УФ/Вид-ИК-спектроскопии, ТГ/ДТГ анализа (термоустойчивость материала). Установлено, что полученные гибридные нанокompозитные пленки на основе наноцеллюлозы и наночастиц оксидов металлов обладают выраженным антибактериальным действием в отношении как грамположительных (*B.subtilis*, *B.cereus* и *Bacillus thuringiensis*), так и грамотрицательных бактерий (*E.coli*).

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00807.

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫХ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СТРУКТУР ИЗ
КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА**
**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION MODES OF HIGHLY -
ORGANIZED SELF - ORGANIZING STRUCTURES FROM A COLLOIDAL SOLUTION**

Панфилова Е.В., Езенкова Д.А.
Panfilova E.V., Ezenkova D.A.

*Россия, Московский Государственный Технический университет им. Н.Э. Баумана,
dasha.ezenkova@mail.ru*

Введение. Структуры на основе самоорганизующихся опаловых матриц находят широкое применение в различных областях науки и техники. Одним из перспективных материалов на основе синтетического опала являются 3D – нанокомпозиты – структуры, сочетающие в себе свойства упорядоченной самоорганизованной матрицы и материала внедрения. Введением разнородных материалов в пустоты матрицы можно добиться особых свойств структуры: оптических, электрических, магнитных и т.д [1 – 2]. В качестве материала матрицы могут использоваться микросферы кремнезёма (SiO_2), а также полистирола, которые имеют меньшую неоднородность диаметра частиц (~ 5%), что позволяет значительно повысить упорядоченность структуры.

Особый интерес для современной науки представляют нанокомпозиты, содержащие однодоменные частицы Co, Ni или Fe. Данные структуры могут применяться в качестве функциональных слоёв для устройств магнитной записи, экранов, защищающих от электромагнитных помех, а также в качестве защитных покрытий для устройств аэрокосмической техники [3]. Структура 3D – нанокомпозита на основе однодоменных частиц представлена на рисунке 1.

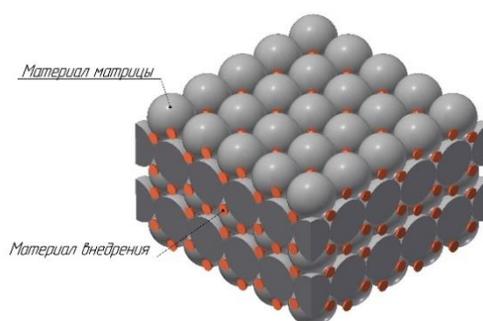


Рис.1 Вид 3D – нанокомпозитной структуры на основе однодоменных частиц.

На данный момент существует три основных способа получения 3D – нанокомпозитных структур на основе опаловых матриц: при помощи вакуумных методов, методом пропитки, а также при помощи метода электрохимического осаждения. Однако, первые два способа являются длительными и имеют ограничение по коэффициенту заполнения пустот матрицы, а также подразумевают две стадии формирования нанокомпозита: самоорганизация высокоупорядоченного каркаса матрицы и дальнейшее заполнение пустот материалом внедрения.

Метод электрохимического осаждения является более предпочтительным для формирования 3D – нанокомпозитных структур, т.к. позволяет формировать высокоупорядоченные структуры в широком диапазоне толщин с высокой скоростью, а также позволяет одновременно с формированием матрицы заполнять её пустоты материалом внедрения. Суть данного метода состоит в том, что в электрохимическую ванну с заранее приготовленным раствором помещают анод и катод. Под действием подаваемого напряжения

частицы, имеющие на своей поверхности двойной электрический слой, начинают двигаться к одному из электродов, самоорганизуясь на его поверхности в пленку с периодической структурой. Направление и скорость движения частиц зависит от расположения электродов и соотношения сил, действующих на частицу (рис. 2).

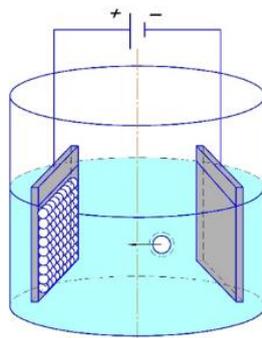


Рис.2 Схема процесса электрохимического осаждения.

Проблематика процесса электрохимического осаждения. Основная трудность при формировании 3D – нанокомпозита – неконтролируемое поведение микросфер в условиях электрофореза. Это объясняется наличием у частиц внешнего двойного электрического слоя (ДЭС), который во многом обуславливает процесс осаждения, зависящий в результате от большого числа факторов, в частности: заряда частицы, динамической вязкости коллоидной среды и т.п.

Варьируя плотностью ДЭС можно определять на каком электроде (анод или катод) будет происходить формирование матрицы, а также влиять на коагуляцию частиц в растворе. Плотность ДЭС определяется величиной ζ – потенциала частицы [4]. Устойчивость частиц к коагуляции в зависимости от величины ζ – потенциала представлена на рисунке 3.

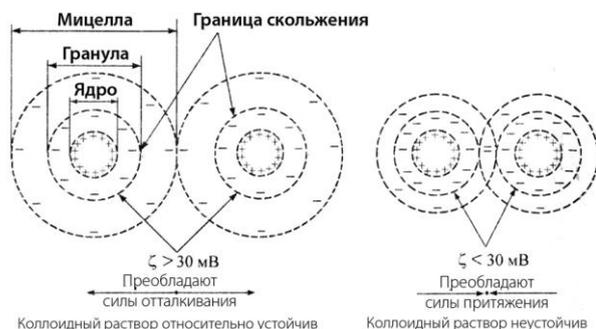


Рис.3 Устойчивость частиц к коагуляции.

В лабораторных условиях величину ζ – потенциала можно задавать изменением водородного потенциала раствора. При значении $\text{pH} = 1 \dots 3$ и $\text{pH} = 11 \dots 14$ частицы устойчивы к коагуляции, вследствие преобладания между ними сил взаимного отталкивания, а при $\text{pH} = 7$ – частицы относительно устойчивы. Однако, следует учитывать, что при значениях pH раствора, значительно отличающихся от нейтрального, формирование упорядоченного каркаса матрицы будет затруднено, вследствие наличия сил отталкивания [5].

Экспериментальное исследование формирования 3D – нанокомпозита. Т.к. качество формируемого 3D – нанокомпозита во многом определяется качеством сформированного каркаса матрицы необходимо более точно исследовать влияние основных параметров электрохимического осаждения на упорядоченность структуры. В ходе проведенных исследований было выявлено, что главным образом на равномерность и упорядоченность

структуры влияют водородный показатель раствора рН, а также подаваемая разность потенциалов. По результатам составленной ранее математической модели, а также намеченного плана оптимизации было отмечено, что снижение разности потенциалов, а также рН раствора приводит к росту упорядоченности структуры [6]. Поэтому было принято решение более точно изучить влияние разности потенциалов на качество формируемой структуры, с целью выявления рабочего диапазона напряжений, при котором формируются высокоупорядоченные самоорганизованные опаловые структуры с ярко выраженной ФЗЗ.

В качестве параметров эксперимента был выбран диапазон напряжений от 0,3 до 2,7 В; рН раствора 7; время процесса $t = 10$ мин; межэлектродное расстояние $d = 15$ мм; диаметр микросфер полистирола 210 нм; концентрация раствора $C = 2\%$; материал электродов – медная фольга. В качестве выходного параметра оценивался коэффициент отражения, а также наличие/отсутствие и величина ФЗЗ.

На первом этапе исследования проводился контроль упорядоченности структуры в диапазоне напряжений 1 – 2,7 В с шагом 0,5 В. Качество образцов оценивалось 2-мя методами – визуальный контроль и спектрофотометрический контроль.

В ходе визуального контроля выявлено, что осажденные плёнки формировались преимущественно на аноде и покрывают всю граничащую с коллоидным раствором поверхность подложки, а также обладают иризацией в области зелёного и красного цветов. Однако, полученные плёнки характеризуются хрупкостью и плохой адгезией к поверхности подложки, что может быть обусловлено значительными остаточными напряжениями в структуре, вследствие недостаточного межэлектродного расстояния. Также на плохую адгезию может влиять недостаточная степень очистки поверхности электрода.

Спектрофотометрический анализ показал, что все структуры обладают ФЗЗ в диапазоне длин волн 460 – 480 нм. Для всех образцов были получены спектры отражения, снятые в разных точках на поверхности подложки. С уменьшением напряжения с 2,7 до 1 В отмечается рост коэффициента отражения, что также может свидетельствовать о росте упорядоченности структуры (рис. 4), также с уменьшением напряжения отмечался рост адгезии структуры к подложке.

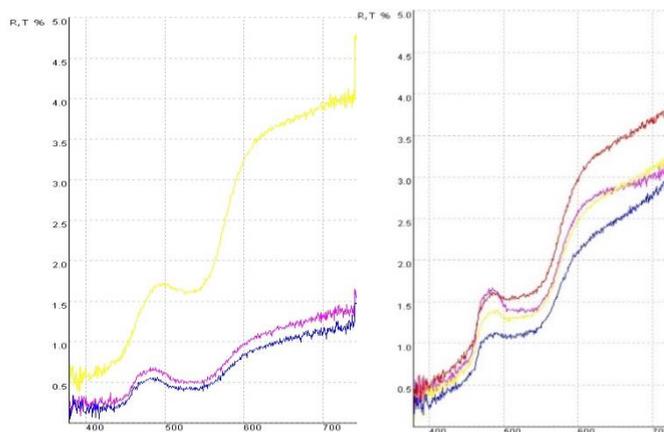


Рис.4 Спектры отражения, снятые в трёх точках на поверхности образцов, полученных при разности потенциалов 2,7 В (слева), а также 1 В (справа).

Полученные спектры отражения свидетельствуют о том, что сформированная структура преимущественно равномерно распределена по поверхности электрода. Неизменность положения ФЗЗ объясняется отсутствием влияния величины подаваемого напряжения на плотность упаковки микросфер.

Т.к. полученные плёнки отличались хрупкостью и плохой адгезией, было принято решение о дальнейшем снижении подаваемого напряжения в диапазоне 0,3 – 0,9 В, при неизменных параметрах процесса. Результаты исследования представлены на рисунке 5.

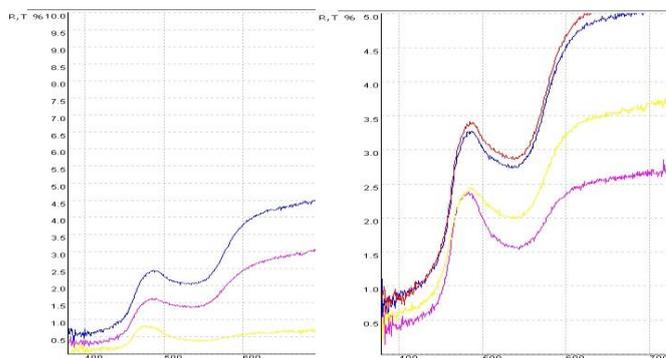


Рис.5 Спектры отражения, снятые в трёх точках на поверхности образцов, полученных при разности потенциалов 0,9 В (слева), а также 0,3 В (справа).

Представленные спектры также позволяют сделать вывод о росте коэффициента отражения с уменьшением подаваемого напряжения. Структура, полученная при разности потенциалов 0,3 В обладает ярко выраженной ФЗЗ на длине волны 480 нм, а также хорошей адгезией к подложке. По результатам проведённых исследований была получена кривая зависимости коэффициента отражения от подаваемой разности потенциалов, представленная на рисунке 6.

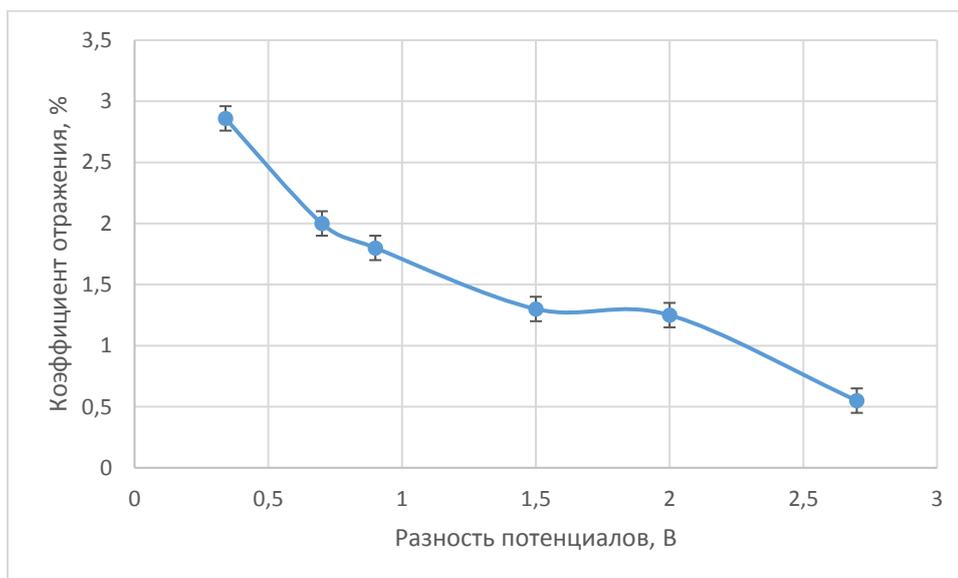


Рис.6 Зависимость коэффициента отражения от подаваемой разности потенциалов.

Диапазон напряжений 0,7 – 2,7 В позволяет получать толстые плёнки, обладающие выраженной ФЗЗ в диапазоне длин волн 460 – 480 нм, а также ирризацией. Однако, плёнки, полученные в этом диапазоне обладали значительными остаточными напряжениями, что привело к разрушению структуры. Снизить остаточные напряжения возможно посредством уменьшения концентрации раствора (при неизменном объёме электрохимической ванны), а также увеличивая межэлектродное расстояние. Диапазон напряжений 0,3 – 0,6 В позволяет получать упорядоченные структуры с выраженной ФЗЗ в диапазоне длин волн 460 – 480 нм, а

также достаточной адгезией к поверхности подложки. Данный диапазон напряжений характеризуется наибольшими полученными значениями коэффициента отражения, что может свидетельствовать о росте упорядоченности структуры.

Заключение. Полученные результаты можно признать удачными, поскольку представленное исследование позволило, во-первых, выявить характер зависимости коэффициента отражения фотоннокристаллической коллоидной пленки от подаваемого напряжения, во-вторых, получить пленки с приемлемой адгезией. Проблема ее улучшения является актуальной для коллоидных пленок со структурой опаловой матрицы. Данные, полученные в ходе проведенных исследований, будут использованы для дальнейшего формирования 3D – нанокompозитных структур.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Новиков Л. С., Воронина Е. Н. Перспективы применения наноматериалов в космической технике. – 2008.
2. Хлопов Б. В. Особенности магнитной записи в системах связи //Т-Comm-Телекоммуникации и Транспорт. – 2014. – Т. 8. – №. 3.
3. Чубенко Е. Б. и др. Влияние приповерхностного слоя на электрохимическое осаждение металлов и полупроводников в мезопористый кремний //Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – №. 3. – С. 377-381.
4. Саполетова Н. А. и др. Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля //Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53. – №. 6. – С. 1064-1068.
5. Palmer T. R. Investigation of electrophoretic deposition as a fabrication technique for high performance composites: дис. – Massachusetts Institute of Technology, 2009.
6. Панфилова Е.В., Езенкова Д.А. Расчёт, моделирование и исследование процесса электрохимического осаждения микросферных плёнок // Инженерный журнал: наука и инновации, №4 2019.

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МИШЕНИ ПАЛЛАДИЯ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЛАЗЕРНЫМ ВПЛАВЛЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ В МЕЗОПРИСТЫЙ ПОРОШОК AL₂O₃

LASER ABLATION OF PALLADIUM METAL TARGET IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE MEDIA FOLLOWED BY LASER MELTING OF NANOPARTICLES INTO THE MESOPOROUS AL₂O₃ POWDER

¹Епифанов Е.О., ¹Шубный А.Г., ¹Минаев Н.В. ^{1,2} А.О. Рыбалтовский, ³ О.П. Паренаго
Erifanov E.O., Shubniy A.G., Minaev N.V., A.O.Rybaltovskii, O.P. Parenago

¹ Россия, Институт Фотонных Технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
rammic0192@gmail.com

² Россия, Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
Государственного Университета
alex19422008@rambler.ru

³ Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, РФ
parenago@ips.ac.ru

Представляется подход к получения мезопрористых порошков с внедренными наночастицами благородных металлов востребованный для каталитических задач. В работе

используется метод лазерной абляции в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2). Порошковый носитель металлических наночастиц представлен в виде мезопористого порошка Al_2O_3 с фракцией от 250 до 500 мкм. В качестве мишени - пластинка палладия Pd. Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 1. Экспериментальная система позволяет осуществлять одностадийный процесс абляции твердых металлических мишеней благородных металлов с последующим внедрением их наночастиц в мезопористые порошки, такие как Al_2O_3 .

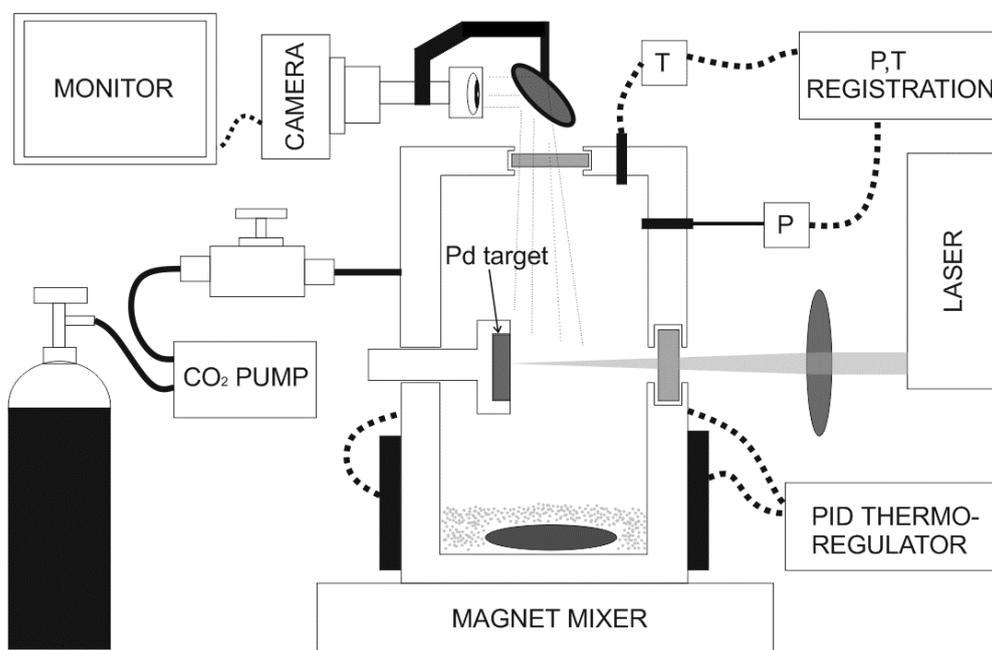


Рис.1 Схема экспериментальной установки.

Первоначальная высокая концентрация наночастиц нарабатывается при лазерной абляции металлической мишени. Мезопористый порошок Al_2O_3 находится на дне реактора высокого давления. В процессе абляции магнитная мешалка может приводиться в движение и таким образом распределять порошок по всему объему реактора. Попадая в лазерный луч образованные наночастицы металла могут впаиваться в частицы порошка. Гибкая настройка параметров системы дает возможность регулировать характеристики конечного продукта, а используемая среда scCO_2 способствует быстрому протеканию реакций. На Рис.2 Приведены фотографии порошка Al_2O_3 до и после внедрения наночастиц Pd. На Рис.3 приведены данные электронной микроскопии и EDX анализа полученного материала.

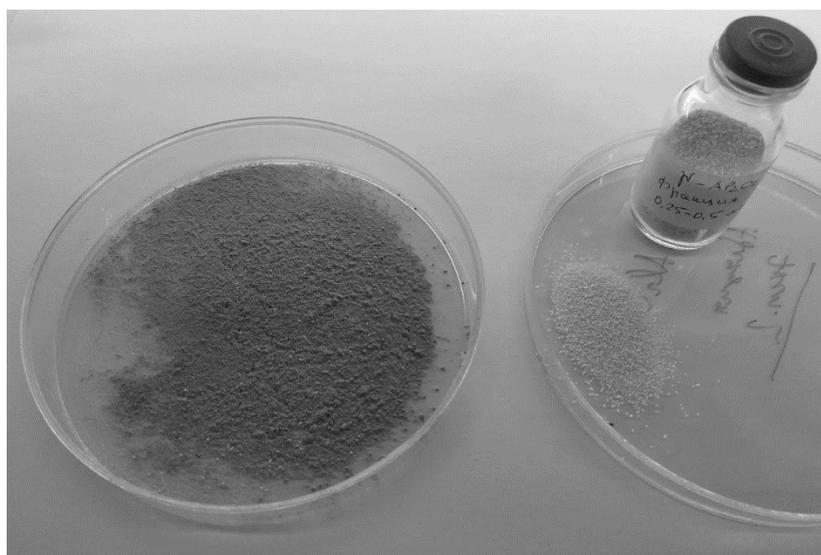


Рис.2 Фотографии порошка до(справа) и после(слева) обработки в СК CO_2 .

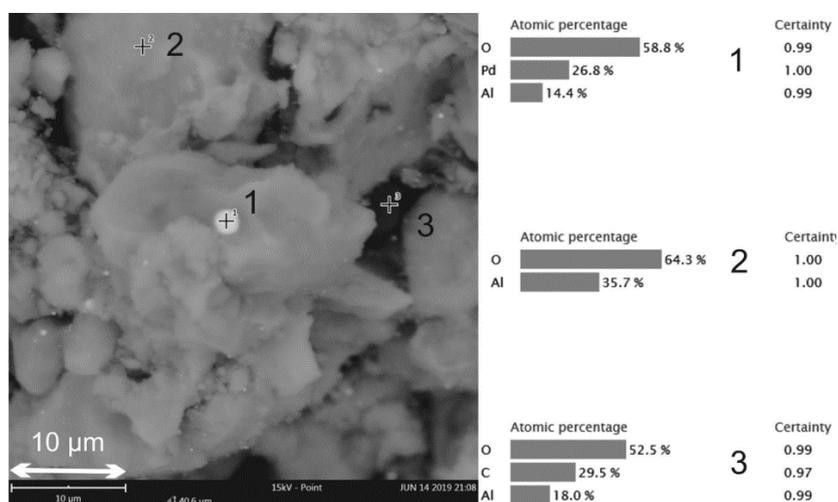


Рис.3 Результаты элементного анализа налета порошка Al_2O_3 с наночастицами Pd, полученные с помощью EDX анализа.

Работа финансово поддержана РФФИ грант № 18-29-06032 в части синтеза каталитических материалов в сверхкритических средах, а также Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных и сверхкритических технологий формирования нанокompозитных материалов.

**ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $\text{NiO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (NaOH/NAF)
HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF QUASI-ONE-DIMENSIONAL NANOPARTICLES IN THE SYSTEM $\text{NiO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (NaOH/NAF)**

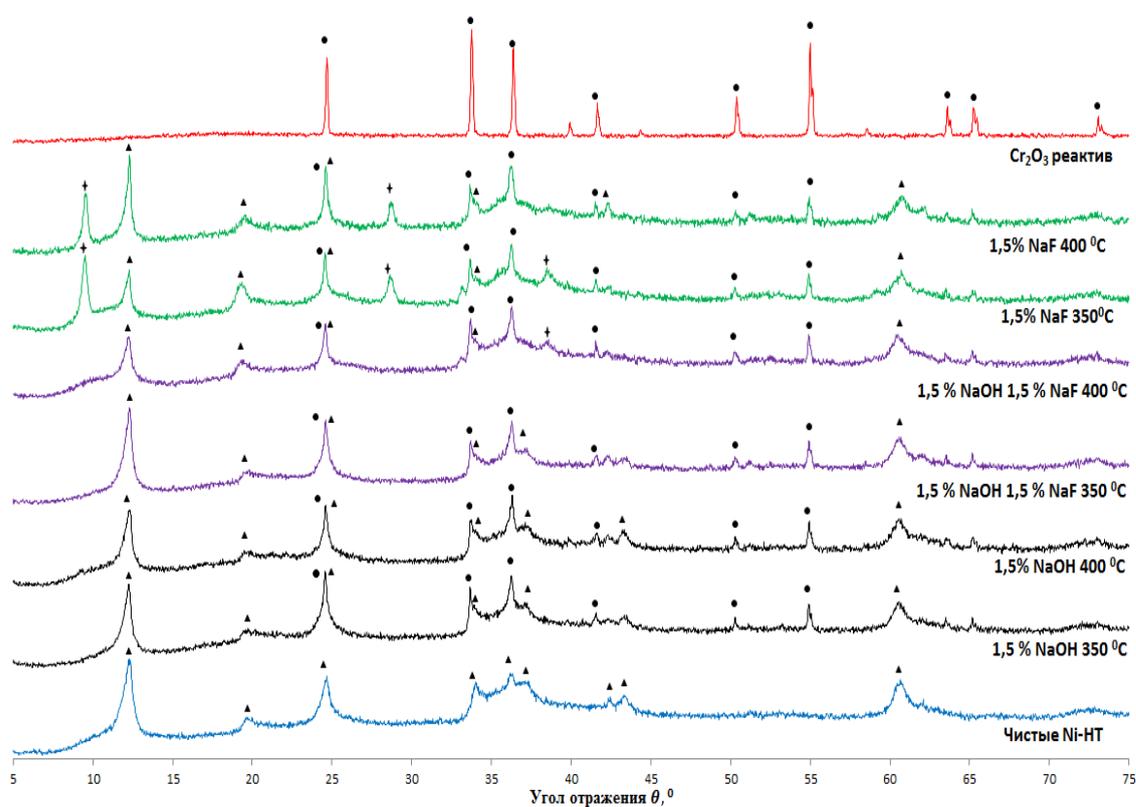
Зайферт Р.В., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.
Zaifert R.V., Gatina E.N., Maslennikova T.P.

Россия, ФГБУН Институт химии силикатов РАН, e-mail reginazaifert000@gmail.com

Благодаря ряду свойств соединений хрома, их использование в промышленности имеет большое значение [1], поэтому разработка новых материалов, содержащих в своей структуре хром является перспективной. Из-за целого ряда специфических характеристик наноматериалов они приобретают все большее распространение в промышленности и технологиях. Так, например, синтетический пекораит со структурой $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, обладающий потенциально ценными каталитическими и сорбционными свойствами привлекает внимание исследователей различных стран.

Поэтому целью данной работы являлось изучение возможности введения ионов хрома (III) в кристаллическую структуру гидросиликата никеля со структурой пекораита.

Ранее в наших работах было установлено, что образцы никелевых гидросиликатов, синтезированные в гидротермальных условиях с добавлением 0,05 г Cr_2O_3 имели в продуктах реакции фазы преимущественно оксида хрома (III) [2]. На дифрактограммах сохраняются пики непрореагировавшего Cr_2O_3 , поэтому было принято решение уменьшить его количество до 0,01 г. На основании прошлых работ [3] нами было решено проводить синтезы в среде водного фторида натрия.



▲ - фаза $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, ● - фаза Cr_2O_3 , +- фаза монтмориллонита

Рис.1 РФА исходных нанотрубок пекораита и образцов, полученных в системе $\text{NiO}-\text{SiO}_2-0,05 \text{ г } \text{Cr}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, в течение 24 ч при температуре 350-400 °C и давлении 70 МПа.

По результатам РФА (рис.1) видно, что при использовании в качестве гидротермального раствора NaF совместно с NaOH при температуре обработки 400 °C уменьшается интенсивность образования нанотрубчатого $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и появляется фаза слоистого Ni-монтмориллонита $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который, по всей вероятности, является предшественником трубчатой морфологии. При использовании в качестве гидротермального флюида только NaF увеличивается количество образованного Ni-монтмориллонита в конечных продуктах, однако увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению количества монтмориллонита и повышению количества пекораита.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2019-2021 годы (тема № 0097-2019-0012).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Тураев. Д.Ю. Исследование возможности применения нового реагента для обезвреживания соединений шестивалентного хрома на участке хромирования // Успехи в химии и химической технологии. М.: «РХТУ им. Д.И.Менделеева». 2010. Т. 24. № 9. С. 16-20.
18. Зайферт Р.В., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П. Синтез гидросиликатов в системе NiO – SiO₂ – Cr₂O₃ – H₂O в гидротермальных условиях // XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». 4-6 декабря 2018 г. СПб. СПб.: «ЛЕМА», 2018. С. 143
19. Масленникова Т.П., Гатина Э.Н. Гидротермальный синтез Ti-допированных гидросиликатов никеля различной морфологии // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 2. С. 238-243.

ОТРАБОТКА ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ПЛЕНОК С УЧЕТОМ ФАКТОРА КОАГУЛЯЦИИ РАСТВОРА TESTING THE PROCESS OF DEPOSITION OF COLLOIDAL FILMS TAKING INTO ACCOUNT THE COAGULATION FACTOR OF THE SOLUTION

Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В.

Ibragimov A.R., Panfilova E.V.

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, zotaak@mail.ru

В работе представлены результаты экспериментальных исследований процесса формирования фотоннокристаллических коллоидных пленок. Существует ряд проблем, связанных с получением равномерных фотоннокристаллических пленок. Основными из которых является отсутствие адгезии, сплошности, многослойности и регулярности структуры. Данные проблемы решаются варьированием режимами процесса формирования коллоидных пленок. В работе представлены результаты оптимизации процесса формирования пленок.

The paper presents the results of experimental studies of the formation of photonic colloidal films. There are a number of problems associated with the production of uniform photonic crystal films. The main ones are the lack of adhesion, continuity, layering and regularity of the structure. These problems are solved by varying the modes of the formation of colloidal films. The paper presents the results of optimization of the film formation process.

Быстрое развитие нанотехнологий открывает новые возможности для получения фотонных кристаллов. Перспективным способом их формирования является самосборка микросферических частиц из коллоидных растворов [1], в процессе которой частицы выстраиваются в фотоннокристаллическую опаловую матрицу. Основными методами формирования опаловых матриц являются методы седиментации метод вертикального вытягивания, подвижного мениска, метод седиментации с применением электрофореза, центрифугирование. Принципиальное отличие между методами заключается в скорости формирования матрицы, определяемой схемами силового воздействия на коллоидную частицу. Метод вертикального вытягивания [2] подложки из коллоидного раствора является наиболее технологичным способом ее получения, так как позволяет варьировать скоростью вытягивания, и получать бездефектную опаловую матрицу с заданными свойствами. При перемещении подложки в коллоидном растворе возникает поток частиц, направленный в

сторону мениска. Именно в нем происходит осаждение частиц. При этом на них действует сила тяжести, компенсируемая капиллярной силой. Таким образом, частицы осаждаются на подложке, формируя гексагонально ориентированные слои [3].

Оптимизация процесса вертикального вытягивания выявила, что наиболее подходящим режимом для формирования фотоннокристаллических пленок являются: скорость вытягивания, равная 0,3 мм/мин и концентрация раствора, равная 5% [4]. Полученные в ходе оптимизации пленки показаны на рисунках 1, 2.

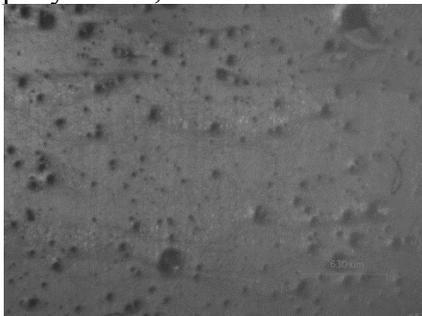


Рис.2 Макрофотография поверхности пленки, полученной методом вертикального вытягивания из раствора полистирольного монодисперсного латекса.

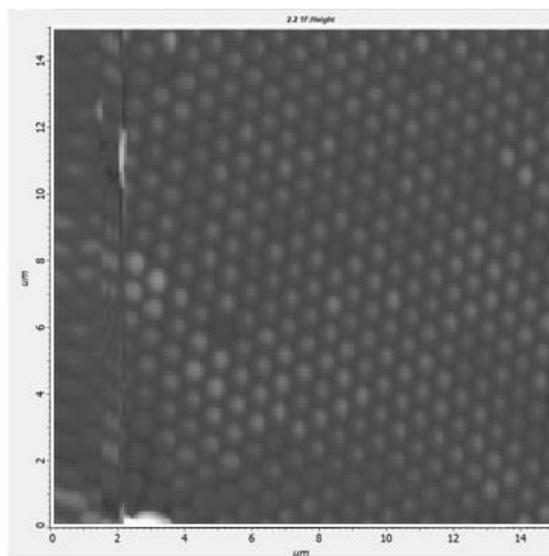


Рис.2 АСМ-изображение поверхности пленки, полученной методом вертикального вытягивания из раствора полистирольного монодисперсного латекса.

При этом равномерность структуры наблюдается только в локализованных областях, а не по всей поверхности пленки. Что свидетельствует о том, что на качество пленки оказывает влияние не только метод нанесения и его режимы, но также и состояние раствора. Была изучена взаимосвязь качества плёнки с режимами процесса нанесения, указывающая на то, что существенный вклад в качество получаемых фотоннокристаллических пленок вносит коагуляция частиц в растворе. Рисунок 3 показывает взаимосвязь качества плёнки с режимами процесса нанесения.

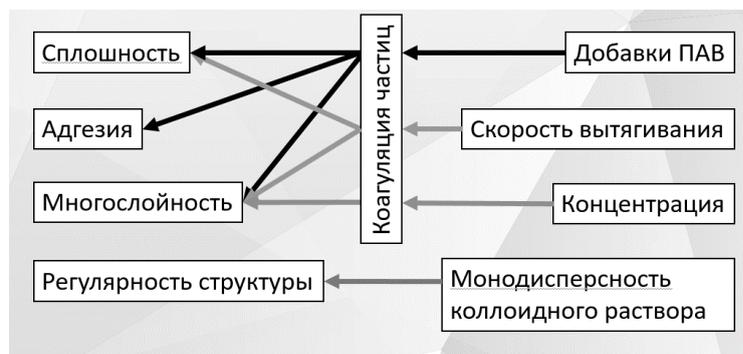
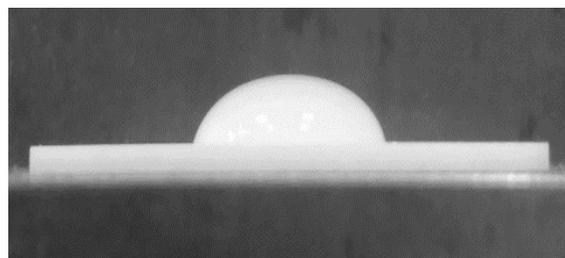


Рис.3 Взаимосвязь качества плёнки с режимами процесса нанесения.

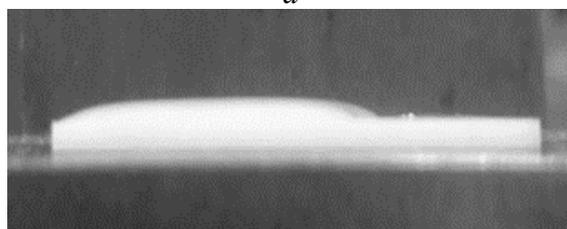
Коагуляция – процесс разрушения коллоидных систем за счёт слипания частиц, образования более крупных агрегатов и их последующего оседания. Причины, вызывающие коагуляцию, очень разнообразны: температурные воздействия, электромагнитные поля, механические воздействия, химические реагенты, время и т.д. [5]. Так как влияние скорости вытягивания и концентрации раствора было изучено при оптимизации процесса вертикального вытягивания, возникла необходимость изучить влияние добавок ПАВ и монодисперсности коллоидного раствора на полученные пленки.

Отсутствие монодисперсности коллоидного раствора не оказывает влияния непосредственно на коагуляцию частиц в растворе и решается использованием более качественного раствора. В то время, как влияние добавок ПАВ было изучено более подробно.

Существенной проблемой является то, что коллоидный раствор плохо смачивает твердые материалы из-за высокого поверхностного натяжения, что препятствует его распределению по поверхности. Для уменьшения поверхностного натяжения и увеличения смачивающей способности в раствор добавляют растворы ПАВ – смачиватели, поверхностное натяжение которых в 2 раза меньше, чем у воды. Таким образом, например, изопропиловый спирт в качестве смачивателя позволяет равномерно распределить раствор по поверхности подложки. На рисунке 4 представлены результаты использования изопропилового спирта в качестве смачивателя.



а



б

Рис.4 Распределение раствора по поверхности подложки без использования изопропилового спирта (а) и с добавлением в коллоидный раствор изопропилового спирта (б).

Проблема адгезии пленки и равномерного осаждения частиц на подложку решалась использованием поливинилового спирта в качестве ПАВ. Экспериментально было изучено

влияние поливинилового спирта на качество получаемых фотоннокристаллических пленок. Был проведен ряд экспериментов, в которых поливиниловый спирт наносился на подложку в виде тонкого слоя методом вертикального вытягивания, либо добавлялся непосредственно в раствор для формирования более прочных связей между частицами в растворе. Результаты использования поливинилового спирта представлены на рисунке 5.



a



б



в

Рис.4 Макрофотография пленок диоксида кремния на ситалловой подложке без использования поливинилового спирта (а), с нанесением пленки диоксида кремния на пленку поливинилового спирта (б) и с добавлением поливинилового спирта в коллоидный раствор диоксида кремния (в).

Метод вертикального вытягивания при использовании специального оборудования является наиболее технологичным и позволяет достигать хорошей равномерности структуры в локализованных областях, но для увеличения площади равномерно упорядоченного

покрытия необходимо использование ПАВ добавок. Некоторые добавки могут оказывать как положительное влияние, так и негативное на качество фотоннокристаллических пленок. Разнообразие ПАВ добавок открывает широкий спектр возможностей варьирования режимами нанесения фотоннокристаллических пленок, но в свою очередь требует углубленного изучения данной области. При удачном сочетании ПАВ добавок и отработке режимов нанесения, станет возможным получение фотоннокристаллических тонких пленок в промышленных масштабах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Панфилова Е.В. Перспективные методы формирования планарных наноструктур // Наноинженерия, М., Машиностроение, 2014, №8, с. 29-33.
2. Беседина К.Н. Разработка методов управляемого формирования и исследование тонкопленочных опаловых наноструктур: дисс., МГТУ им. Н.Э. Баумана, М., 2014, 163 с.
3. Жуков Р.М., Кулешова В.Л., Панфилова Е.В., Прохоров Е.П. Проектирование стенда для вытягивания фотонно-кристаллических пленок // INTERMATIC – 2017, Материалы Международной научно-технической конференции, М., МИРЭА, 2017, с. 303-307.
4. Жуков Р.М., Ибрагимов А.Р., Панфилова Е.В., Шрамко Д.Ю. Оптимизация процесса получения фотоннокристаллических коллоидных пленок // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»: Сборник материалов, Том I, 2018, Москва, Российский фонд фундаментальных исследований. – М: ООО «Буки Веди», 2018. – С. 199-202.
5. Михеева Е.В., Пикула Н.П. Получение, очистка и исследование процесса коагуляции коллоидного раствора // Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия», Издательство Томского политехнического университета, 2008, 10 с.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ Fe-Pt и Co-Pt ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED Fe-Pt AND Co-Pt SYSTEMS

Иванова Н.В.¹, Лобанов А.А.¹, Ваничева А.А.¹, Захаров Ю.А.^{1,2}, Плотникова А.Е.¹,
Карвацкая В.И.¹, Пугачёв В.М.¹, Попова А.Н.², Колмыков Р.П.²

Ivanova N. In. Lobanov A. A., Manicheva A. A., Zakharov Y. A., Plotnikov, A. E., Karvatska V. I.,
Pugachev V. M., Popov A. N., Kolmykov R. P.

¹Россия, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», sayganta@mail.ru

²Россия, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

Наноструктурированные биметаллические системы Co-Pt и Fe-Pt обладают выдающимися магнитными и каталитическими свойствами, которые определяют разнообразные области применения таких систем в виде пленочных покрытий, порошков и систем «ядро-оболочка». Функциональные свойства биметаллических систем платина-переходный металл используются при создании средств магнитной записи, микроэлектромеханических систем, катализаторов процессов выделения водорода, а также агентов направленного действия в диагностике и терапии онкологических заболеваний. Основной проблемой синтеза указанных систем является получение продуктов, свободных от примесей гидроксидов металлов и компонентов прекурсоров, поэтому актуальной в этом плане является разработка методов электролитического осаждения, которые позволяют получать рентгенографически чистые продукты синтеза в мягких условиях. Этими методами могут быть получены различные структуры: тонкие плёнки, порошки, наночастицы,

нановолокна. Одним из явных преимуществ электрохимического осаждения является возможность исследования фазового и элементного состава получаемых систем в режиме *in situ* вольтамперометрическими методами после выбора соответствующих условий эксперимента [1]. Сведения об условиях электроосаждения наноструктурированных систем Co-Pt и Fe-Pt, приведённые в литературных источниках, относительно немногочисленны, известные данные касаются использования электролитов, содержащих хлорид- и сульфат-ионы, органические добавки (например, сульфат-, цитрат-ионы) [2-5], возможность электрохимической характеристики НС систем Co-Pt и Fe-Pt как в виде электролитических плёнок, так и в виде порошков не обсуждается. В связи вышесказанным целью настоящей работы является исследование процессов электроосаждения и поиск условий электрохимического исследования наноструктурированных систем Co-Pt и Fe-Pt.

Электрохимические эксперименты проводились с использованием потенциостатов/гальваностатов Parstat 4000 и Versastat 3 в трехэлектродной ячейке со стеклоуглеродными индикаторным и вспомогательным и хлоридсеребряным (в 0,1 М KCl) электродом сравнения методами циклической, инверсионной вольтамперометрии и хроноамперометрии. Исследуемые наноструктурированные порошки в виде суспензий наносились на поверхность твердых электродов из стеклоуглерода, тонкие биметаллические пленки синтезировались в потенциостатическом режиме из растворов, содержащих ионы металлов в концентрациях от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л при потенциале $-1,6$ В. Предварительно для каждого металла выбирались условия формирования воспроизводимого сигнала, линейно зависящего от концентрации соответствующих ионов, вводимых в электролизёр.

В качестве фоновых электролитов использовались простые кислые среды (сульфатные и хлоридные), либо комплексообразующие (с добавками органических кислот) и обладающие буферным действием. Раствор в процессе электролиза перемешивался газообразным азотом. В выбранных условиях определены потенциалы фазовых пиков окисления и относительные скорости электроосаждения металлов.

Для исследования структуры и элементного состава полученных наноструктурированных объектов использовали рентгеновский дифрактометр «Дифрей» и атомно-эмиссионный спектрометр iCap 6000.

С использованием методов циклической и инверсионной вольтамперометрии экспериментально выбраны условия формирования электролитических осадков платины, железа и кобальта на поверхности инертного стеклоуглеродного электрода, рассмотрены различные электролиты, такие как растворы хлорида и сульфата калия ($pH = 1,5$) с добавками комплексообразующих веществ (борной, лимонной, салициловой, винной кислот), а также аммиачный буферный раствор для системы кобальт - платина.

Критерием эффективного протекания катодного осаждения является наличие воспроизводимых пиков на анодной вольтамперной кривой.

Установлено, что процесс электроосаждения железа эффективно протекает во всех приведенных в табл. 1 электролитах. Видно, что варьируя природу фонового электролита и pH можно изменить область потенциалов окисления железа на величину от 30 до 121 мВ, что важно при выполнении фазового анализа вольтамперометрическим методом. При этом получены линейные зависимости тока пика окисления железа от концентрации ионов железа во всех средах, кроме 0,1 М KCl. Наибольшая скорость осаждения наблюдаются в 0,1 М растворе NaCl. Для электроосаждения кобальта могут быть использованы электролиты на основе хлорида калия с pH не более 2, а также аммиачный буферный раствор. Катодные пики для ионов железа и кобальта не зарегистрированы, т.к. происходит их экранирование фоновыми токами.

Таблица 1. Параметры пиков железа и кобальта в различных фоновых электролитах

Фоновый электролит, ион	pH	E _{пика} , мВ	Уравнение прямой, с·10 ⁴ моль/л	Диапазон с(M ⁿ⁺), 10 ⁻⁴ моль/л
0,1 М KCl + HCl, Fe ³⁺	1,7	-430	–	2,6 – 9,3
0,1 М Na ₂ SO ₄ + HCl, Fe ³⁺	2,2	-435	I = 0,39с + 1,36	1,7 – 16
0,5 М NaCl, Fe ³⁺	5,5	-405	I = 1,48с – 4,07	13 – 33
0,2 М C ₄ H ₆ O ₆ + 0,2М NaOH, Fe ³⁺	3,1	-526	I = 0,35с + 2,0	1,7-16
0,5 М NaCl, Fe ²⁺	5,5	-405	I = 0,92с + 3,0	1,1 – 6,7
0,1 М KCl + HCl, Co ²⁺	1,7	-150	I = 0,95с + 28	0,02 – 3
0,1 М NH ₄ Cl+NH ₄ OH Co ²⁺	9,8	-450	I = 2,90с - 4,0	2 – 30

*Потенциалы приведены для пиков равной величины.

Электроосаждение двойных систем проводили в варианте предварительного модифицирования поверхности электрода адатомами менее благородного компонента. Эксперименты проводили при различных соотношениях ионов металлов и хлороплатината. Из вольтамперных кривых, приведенных на рис. 1. видно, что при совместном осаждении железа и платины резко снижается скорость осаждения железа и ток анодного пика железа уменьшается; в области E_{анод} = – 390 мВ, появляется ярко выраженный пик десорбции водорода с поверхности электролитической платины. На катодной ветви при этом регистрируется соответствующий пик сорбции водорода при потенциале –600 мВ. Последующее увеличение содержания ионов хлороплатината приводит к смещению пика окисления железа (с –270 до –215 мВ), что объясняется образованием бинарного сплава Fe-Pt, окисление из которого требует для железа больших затрат энергии. Анодного окисления платины в условиях эксперимента не происходит, однако, о присутствии электролитической платины в осадке косвенно свидетельствуют пики сорбции/десорбции водорода. Выбраны условия регистрации пиков, позволяющие оценить количество наноструктурированной платины, образующейся при катодном осаждении.

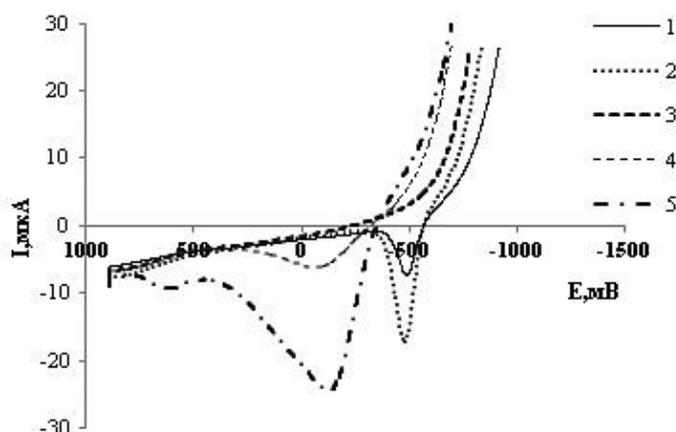


Рис. 1 Вольтамперные кривые окисления железа и бинарной системы платина-железо в 0,1М Na₂SO₄+HCl с переносом в 0,5 М NaCl, с(Fe³⁺), 10⁻⁴ моль/л: 1– 5; 2-5 – 11; с(PtCl₆²⁻), 10⁻⁶ моль/л: 3– 0,8; 4– 2; 5– 5

Для бинарной системы кобальт-платина осуществлен выбор условий, позволяющих исключить влияние процессов каталитического выделения водорода на платине. Показана возможность электролитического получения тонких плёнок Co-Pt из аммиачного буферного электролита. Совместное протекание процессов восстановления аммиачных комплексов кобальта и хлороплатинат-ионов, также, как и в случае системы железо-платина, приводит к некоторому снижению скорости осаждения кобальта (рис.2) на начальном этапе, далее она остается практически неизменной.

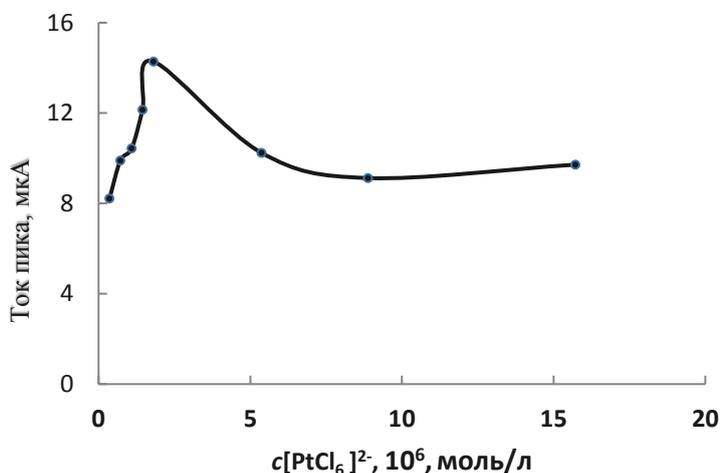


Рис.2 Зависимость тока пика кобальта от концентрации ионов хлороплатината в бинарной системе кобальт-платина, 0,1 М NH₄OH + 0,1 М NH₄Cl, стеклоуглеродный электрод.

Смещение пика кобальта в область более положительных потенциалов свидетельствует об образовании двойного сплава на поверхности электрода. В рассматриваемых системах возможно образование твердых растворов и ряда интерметаллических соединений, которые зарегистрированы для соответствующих НС порошков, однако вольтамперометрически они себя в условиях проведения эксперимента не проявляют. Пики сорбции/десорбции водорода в аммиачном буферном электролите не наблюдаются, поэтому для оценки содержания платины в НС системе предложен способ переноса электрода в кислый электролит и хроноамперометрическое исследование процесса осаждения платины.

Разработана методика вольтамперометрической регистрации электрохимического отклика НС порошков Fe-Pt различного состава, закрепленных на поверхности электродов из стеклоуглерода. Установлены параметры сигналов, свидетельствующих о наличии в образцах различных фаз, в том числе металлической платины, железа и ряда кислородсодержащих соединений железа, образующихся в ходе химического синтеза и при хранении образцов. Результаты электрохимических исследований согласуются с данными об фазовом и элементном составе порошков, полученными методами рентгеновской дифракции и атомно-эмиссионной спектроскопии.

В заключение следует сказать, что электролитическое получение свободных от оксигидроксидных включений наноструктурированных систем железо-платина на стеклоуглеродных подложках возможно при использовании кислых хлоридных, сульфатных, виннокислых сред с $pH \leq 2,5$, а кобальт-платина – в кислых хлоридных и аммиачных буферных. Для выполнения вольтамперометрического исследования НС систем М-Pt необходимо учитывать каталитическую активность указанных металлов в процессах выделения водорода и возможность образования нежелательных соединений вследствие изменения pH среды.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ivanova N. The electrochemistry of intermetallic compounds//Electrochemistry Communications, 2017, 80. P. 48–54. doi 10.1016/j.elecom.2017.05.008.
2. Иванова Н.В., Лобанов А.А., Емельянова В.С., Ваничева А.А., Захаров Ю.А. Электрохимический отклик наноструктурированных систем железо-платина, полученных методом потенциостатического осаждения//Химия в интересах устойчивого развития, 2018, том 26. №6. С. 635-639.
3. Fardi-ilkhchy A., Nasirpouri F., Vázquez M., Palmero E. M. Electrochemical Nucleation and Growth of Fe, Pt and Fe–Pt on n-type Si (001)// Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2017, V.53. № 1. P. 57-67.
4. Yanai T, Honda J. Hamamura R., Omagari Yu. at all. Effect of Na and Cl ions on coercitivity of electroplated Fe-Pt film magnets//Journal of Electronic Materials, 2019, V. 48. № 3. P.1412-1415.
5. Tabakovic I., Qiu J.-M., Dragos O. Electrodeposition of thin CoPt films with very high perpendicular anisotropy from hexachloroplatinate solution: effect of saccharin additive and electrode substrate//Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163 (7) D287-D294.
6. Пугачёв В.М., Захаров Ю.А., Попова А.Н. Синтез наноструктурированной системы Fe-Pt с эквивалентным составом// Бутлеровские сообщения, 2017, том 51. № 8. 155-160.

**ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ СОСТАВА NiCo₂O₄ С ПОМОЩЬЮ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА И ПЛОТТЕРНОЙ ПЕЧАТИ
RECEIVING THIN FILM NANOMATERIALS OF NiCo₂O₄ COMPOSITION USING THE SOL-GEL METHOD AND PLOTTER PRINTING**

Иванов А.В.^{1,2}, Горобцов Ф.Ю.², Симоненко Н.П.², Симоненко Е.П.², Севастьянов В.Г.², Кузнецов Н.Т.²

Ivanova V.M., Gorobtsov Ph.Yu., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.

¹Россия, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет,

²Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, vlada-2@mail.ru

Шпинельные оксиды переходных металлов, особенно тройные и смешанные, вызывают большой интерес и интенсивно исследуются, так как обладают многообещающими электрохимическими свойствами в качестве электродных материалов для систем преобразования и хранения энергии. В частности, материалы на основе NiCo₂O₄, обладающие превосходными физико-химическими свойствами имеют множество технологических применений: от катализаторов и сенсорных датчиков до электродных материалов в электрохимических приборах. Синтез оксидов сложного химического состава, как правило, осуществляется методом совместного осаждения гидроксидов металлов [1-3], гидро- и сольвотермальным методом [4,5], а при получении тонкоплёночных наноматериалов большое внимание уделяется молекулярному наслаиванию [6] и золь-гель технологии [7-9]. При этом для масштабирования процесса формирования планарных наноструктур с воспроизводимыми функциональными характеристиками по всей площади золь-гель метод, основанный на применении в качестве прекурсоров гидrolитически активных органометаллических соединений, может быть интегрирован с печатными технологиями, позволяющими прецизионно и адресно создавать тонкоплёночные материалы, в том числе сложной геометрии. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса получения

алкоксоацетилацетонатов металлов в качестве прекурсоров в золь-гель синтезе тонкоплёночных функциональных наноматериалов состава NiCo_2O_4 с применением плоттерной печати высокого разрешения.

Синтез гетеролигандных комплексов металлов проводился путём термообработки раствора ацетилацетонатов металлов в н-бутиловом спирте, в результате чего происходило частичное деструктивное замещение хелатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Этот процесс контролировался с применением электронной (УФ-) и колебательной спектроскопии. Также для характеристики продуктов был использован метод рефрактометрии, а реологические свойства растворов изучались методом ротационной вискозиметрии. Полученные растворы далее применялись в качестве функциональных чернил при формировании тонкоплёночных структур состава NiCo_2O_4 методом плоттерной печати высокого разрешения. Зависимость морфологии полученных материалов от режима плоттерной печати была изучена с помощью оптической и растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-20248).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Tatiana L. Simonenko, Marina V. Kalinina, Nikolay P. Simonenko, Elizaveta P. Simonenko, Oleg V. Glumov, Natalia A. Mel'nikova, Igor V. Murin, Oleg O. Shichalin, Evgeniy K. Papynov, Olga A. Shilova, Spark plasma sintering of nanopowders in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system as a promising approach to the creation of nanocrystalline intermedietemperature solid electrolytes // *Ceramics International*, 2018, Vol. 44, P. 19879–19884, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.249>
2. T.L. Egorova, M.V. Kalinina, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, G.P. Kopitsa, O.V. Glumov, N.A. Mel'nikova, I.V. Murin, L. Almásy, O.A. Shilova, Study of the Effect of Methods for Liquid-Phase Synthesis of Nanopowders on the Structure and Physicochemical Properties of Ceramics in the $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ System // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2017, V. 62, № 10, P. 1275-1285, <https://doi.org/10.1134/S0036023617100072>,
3. T.L. Simonenko, M. V. Kalinina, N. P. Simonenko, E. P. Simonenko, T. V. Khamova, O. A. Shilova, Synthesis and Physicochemical Properties of Nanopowders and Ceramics in a $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ System // *Glass Physics and Chemistry*, 2018. V. 44, № 4, P. 314-321, <https://doi.org/10.1134/S1087659618040144>,
4. E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, I. A. Nagornov, A. S. Mokrushin, F. Yu. Gorobtsov, I. S. Vlasov, I. A. Volkov, T. Maeder, V. G. Sevast'yanov, N. T. Kuznetsov, Synthesis of Nanocrystalline ZnO by the Thermal Decomposition of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ in Isoamyl Alcohol // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2017. V. 62, № 11, P. 1415–1425, DOI: 10.1134/S0036023617110195,
5. E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, I. A. Nagornov, A. S. Mokrushin, F. Yu. Gorobtsov, I. S. Vlasov, I. A. Volkov, T. Maeder, A. A. Vasiliev, V. G. Sevast'yanov, N. T. Kuznetsov, Nanocrystalline ZnO Obtained by the Thermal Decomposition of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_2]$ in 1-Butanol: Synthesis and Testing as a Sensing Material // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018. V. 63, № 11, P. 1519–1528, DOI: 10.1134/S0036023618110189,
6. Artem S. Mokrushin, Elizaveta P. Simonenko, Nikolay P. Simonenko, Karina T. Akkuleva, Vladymir V. Antipov, Natalia V. Zaharova, Anatolii A. Malygin, Kirill A. Bukunov, Vladimir G. Sevastyanov, Nikolay T. Kuznetsov, Oxygen detection using nanostructured TiO_2 thin films obtained by the molecular layering method // *Applied Surface Science*, 2019. V. 463, P. 197–202, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.208>,

7. N. P. Simonenko, V. A. Nikolaev, E. P. Simonenko, N. B. Generalova, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol–Gel Technology // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2016. V. 61, № 12, P. 1505–1511, DOI: 10.1134/S0036023616120184,
8. E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, A. S. Mokrushin, A. A. Vasiliev, I. S. Vlasov, I. A. Volkov, T. Maeder, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, Tin Acetylacetonate as a Precursor for Producing Gas-Sensing SnO₂ Thin Films // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018. V. 63, № 7, P. 851–860, DOI: 10.1134/S0036023618070197,
9. Artem S. Mokrushin, Elizaveta P. Simonenko, Nikolay P. Simonenko, Kirill A. Bukunov, Philipp Yu. Gorobtsov, Vladimir G. Sevastyanov, Nikolay T. Kuznetsov, Gas-sensing properties of nanostructured TiO₂–xZrO₂ thin films obtained by the sol–gel method // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 30 March 2019, <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04979-4>,
10. Elizaveta P. Simonenko, Artem S. Mokrushin, Nikolay P. Simonenko, Vsevolod A. Voronov, Vitalii P. Kim, Sergey V. Tkachev, Sergey P. Gubin, Vladimir G. Sevastyanov, Nikolay T. Kuznetsov, Ink-jet printing of a TiO₂–10%ZrO₂ thin film for oxygen detection using a solution of metal alkoxyacetylacetonates // *Thin Solid Films*, 2018. V. 670, P. 46–53, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.004>,
11. Н. П. Симоненко, И. С. Власов, И. А. Волков, Е. П. Симоненко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов, Применение алкоксоацетилацетоната марганца в качестве компонента функциональных чернил при получении тонкопленочных наноструктур MnO₂ с помощью микроплоттерной печати // *Химическая технология*, 2018. Т. 14, С. 642–645, DOI:10.31044/1684-5811-2018-19-14-642-645.

TECHNOLOGY OF OBTAINING NANO-DIMENSIONAL SYSTEMS FOR OPTO- AND NANO-ELECTRONICS

Kadomtseva A. V.¹, Obedkov A. M.²

¹ *Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Privolzhsky Research Medical University» of the Ministry of Health of the Russian Federation*

² *Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, kadomtseva@nizhgma.ru*

The proposed approach has a potential technological realization and can allow to significantly reduce the thickness of semiconductor solar cells while maintaining the required properties, which will reduce their cost.

At present, germanium is widely used in micro- and nanoelectronics, photovoltaics, and also in the modern semiconductor industry. World consumption of germanium increases every year, the cost of germanium is at a fairly high level, about 2000 \$/kg. Thus, the issue of reducing the cost of germanium, as well as increasing the industrial and environmental safety of its production, is acute.

Currently, there are several technologies for obtaining germanium. A method is known for extracting germanium from an iron-based alloy by chlorination in a solution of ferric chloride [1]. Disadvantages of the method are: the use of toxic reagents; low productivity due to low dissolution rate of the alloy containing silicon and phosphorus; the formation of gaseous sulfur compounds, which hinders the purification of germanium tetrachloride; the need to neutralize chloride solutions; obligatory presence in the technological scheme of processing of germanium-containing raw materials of the redistribution of cyclone melting; limited content of 3-15% in the charge. These shortcomings do not allow the efficient extraction of germanium from a sulphide-metal alloy.

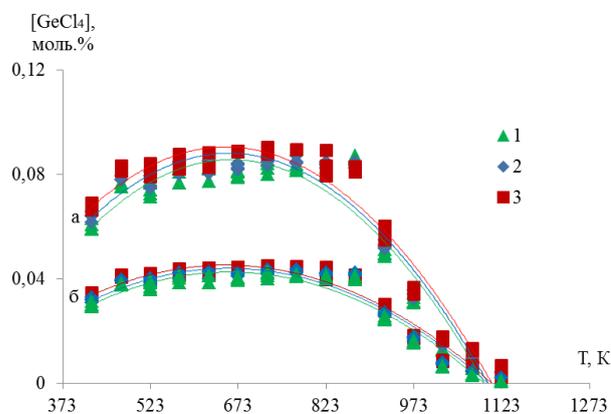
However, all methods of obtaining germanium have a number of significant drawbacks: practically all methods are not selective, as a result, a rather large number of by-products are formed that require complex and costly purification technology. Thus, the search for new methods of obtaining germanium by the reduction of germanium-containing compounds is of great interest from an applied and fundamental point of view.

When developing new methods for obtaining germanium, it is necessary to strive for a minimum of initial reagents and process steps, which will reduce the level of contamination of the final product. From this point of view, direct catalytic reduction of germanium tetrachloride by hydrogen is the most promising, allowing to reduce the number of stages and the temperature of the process, with the formation of germanium and hydrogen chloride as final products. The main task of this paper is to find the most efficient catalytic system for the reduction of germanium tetrachloride by hydrogen.

The mathematical and quantum-chemical modeling of the surfaces of metals Cd, Ba, Ca, Cu, Cs, Ti, Ni, Pd, W and Pt was carried out in [2], structural data were obtained for them, and the behavior of the hydrogen molecule near these surfaces was studied. The calculations are performed within the framework of the density functional theory using the hybrid functional B3LYP and the basis LANL2DZ. Mathematical modeling of the investigated surfaces in the nanoclusters approximation was carried out by the Aleksandrovich method. The results show that Ni, Pd, Pt, W and Ti metals exhibit high catalytic activity in the dissociative chemisorption of hydrogen, whereas Ba, Cd, Cs, Ca and Cu are ineffective due to the formation of hydrides.

The main attention was paid to the creation of a highly selective and mechanically strong catalyst, resistant to the action of germanium tetrachloride and hydrogen chloride [3].

In the course of the work, a catalytic method for the reduction of germanium tetrachloride by hydrogen has been developed, which makes it possible to lower the temperature of the process from 973 K to 423 K and to reduce the number of stages of obtaining germanium, as well as the process of obtaining a catalyst (figure 1).



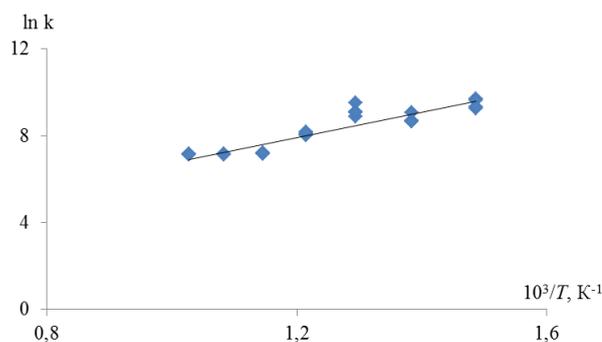
The ratio of $H_2 / GeCl_4$: a - 2.3, b - 4.2.

Flow rate ($ml \cdot min^{-1}$): 1 - 5, 2 - 15, 3 - 30.

Fig 1. Dependence of the concentration of germanium tetrachloride $[GeCl_4]$ (mol%) at different flow rates from the temperature T (K)

The kinetic characteristics of the reduction of germanium tetrachloride by hydrogen in the absence of a catalyst are established ($E_a = 48.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $n = 0$).

The obtained experimental data made it possible to obtain the dependence of the rate constant on temperature. In Arrhenius coordinates, the dependence is linear (figure 2).



points - experiment, line - averaged values

Fig. 2. Dependence of the reaction rate on the reciprocal temperature

As a result of processing the obtained data by the method of least squares, an equation was obtained for determining the rate constant of the chemical reaction:

$$\ln k = (0,917 \pm 0,027) - (5,832 \pm 0,0002) \times 10^3/T$$

The apparent activation energy was obtained from the tangent of the slope of the straight line (figure 2) in the coordinates of the equation for determining the rate constant.

The rate of catalytic reduction of germanium tetrachloride by hydrogen was determined, an effective activation energy was found depending on the nature of the catalyst. It has been found that the catalyst has an apparent activation energy of $43 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ less than the non-catalytic reaction method. A scheme is proposed for the catalytic reduction of germanium tetrachloride by hydrogen on the catalyst surface.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Powell A.R., Lever F.V., Walpole R.E. The Extraction and Refining of Germanium and Gallium//Journal of Applied Chemistry. 1951.V.I. N.12. pp.541-555.
2. Kadomceva A. V., Vorotyntsev, V. M. Vorotyntsev, Petukhov A. N., Zelentsov S.V.. Quantum chemical simulation of A. V. the dissociative chemisorption of hydrogen on metal surfaces of nanoclusters. Russian Chemical Bulletin, 2015, V.64, N.4. P. 759-765
3. Kadomceva A. V., Ob'edkov A. M., Semenov N. M., Kaverin B. S., and Gusev S. A.. Synthesis of Catalyst Based on Sol Microspheres Coated with Pyrolytic Tungsten and Study of Its Influence on Production of Metallic Germanium. Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, Vol. 89, No. 11. pp. 1795–1803.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ НА МОРФОЛОГИЮ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ОКСИДОВ ТИТАНА

THE INFLUENCE OF MOLTEN SALTS ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS ON MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF TITANIUM OXIDES

Квашничев А.Г., Елшина Л.А.

Kvashnichev A.G., Yolshina L.A.

Россия, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, kvashnichev@bk.ru

Проведен синтез наноразмерных порошков оксидов титана методом гальваностатической поляризации высокочистого титана в расплавленной эвтектической смеси CsCl-NaCl с добавлением 5 мас. % NaNO_3 [1-3]. Синтез проводился при различных температурах в диапазоне $540\text{-}700^\circ\text{C}$ при плотности тока 3.5 mA/cm^2 . Полученные порошки оксидов титана были изучены методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии

комбинационного рассеяния и электронной микроскопии. Установлено, что образцы порошка, полученного при температуре синтеза 540°C представляют собой фазу $\text{Cs}_{1,36}\text{Ti}_{6,64}\text{O}_{16}$, а образцы, которые были синтезированы при температурах 600°C и 650°C , имеют фазу TiO_2 в смешанных модификациях анатаза и рутила. Образец, который был получен при температуре 700°C состоит из диоксида титана TiO_2 в модификациях рутила и брукита, и титаната натрия $\text{NaTi}_8\text{O}_{13}$ в примесных количествах.

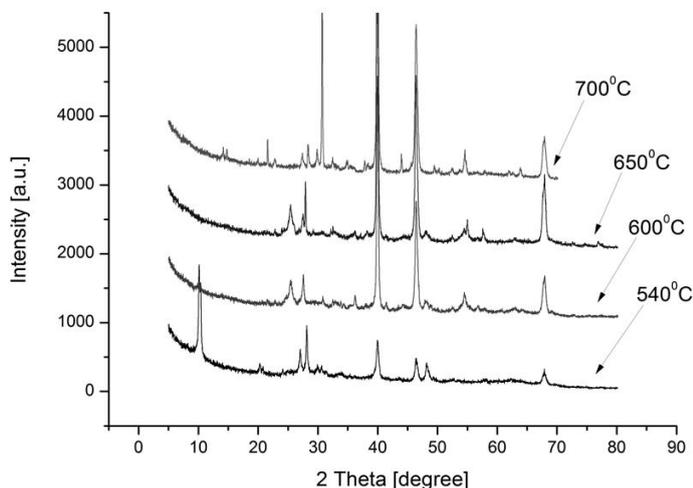


Рис.1 Сравнительная рентгенограмма образцов, полученных при разных температурах при анодной поляризации титана в гальваностатическом режиме в расплаве CsCl-NaCl-NaNO_3 .

Кроме того, при повышении температуры уменьшается размер частиц порошков оксида титана. Образец, синтезированный при температуре 540°C и отожженный при температуре 200°C , является смесью наноразмерных и микроразмерных частиц титаната цезия. Образец диоксида титана, синтезированный при температуре 600°C , имеет размер частиц менее 20 нм , а образцы, синтезированные при температурах 650°C и 700°C , имеют размер частиц $10 - 20\text{ нм}$.

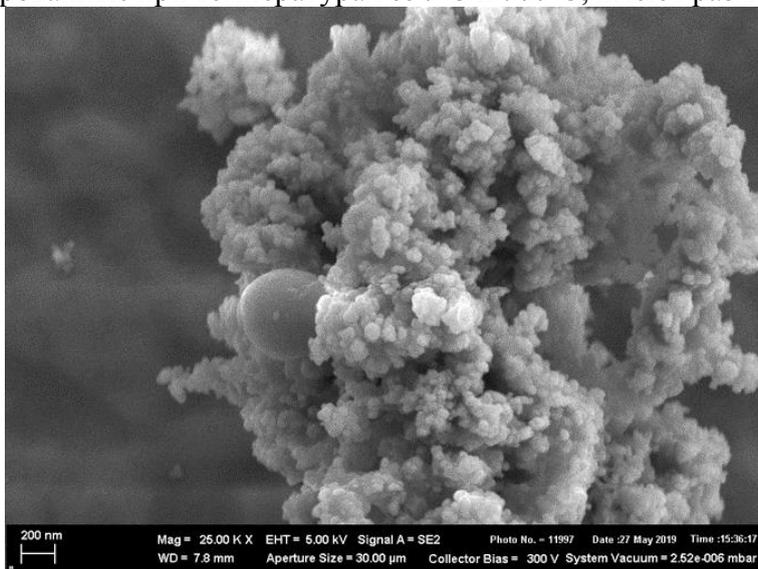


Рис.2 Снимок образца, синтезированного при температуре 700°C .

Таблица 1. Температура синтеза, основная фаза и размерность частиц.

Температура синтеза	Основная фаза	Размерность частиц
---------------------	---------------	--------------------

540 ⁰ С	Cs _{1,36} Ti _{6,64} O ₁₆	54 нм
600 ⁰ С	TiO ₂ (смесь рутила и анатаза)	50 нм
650 ⁰ С	TiO ₂ (смесь рутила и анатаза)	33 нм
700 ⁰ С	TiO ₂ (смесь рутила и брукита)	28 нм

Исследована анодная поляризация титана в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия с 5 мас.% при температурах 540-700⁰С. Показано, что при поляризации в гальваностатическом режиме в объеме солевого электролита образуются нанопрошки оксида титана, а на поверхности титанового анода плотный защитный слой оксида титана, после образования которого синтез нанопорошка в объеме электролита прекращается.

Морфологию нанопорошка можно успешно контролировать при помощи задаваемой плотности тока и температуры, а фазовый состав нанопорошка определяется только температурой синтеза.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Елшина Л.А., Кудяков В.Я., Малков В.Б., Плаксин С.В. Влияние плазменной обработки на коррозионно-электрохимическое взаимодействие титана с хлоридно-нитратным расплавом // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2010, 46, 5, 515-520.
2. Елшина Л.А., Кудяков В.Я., Малков В.Б., Елшин А.Н. Высокотемпературный электрохимический синтез тонких оксидных слоев и нанопорошков оксидов некоторых металлов. //Физика и химия стекла. 2008. т.34, № 5, с.808-817.
3. Елшина Л.А., Кудяков В.Я., Малков В.Б. Молчанова Н.Г. Образование тонких оксидных покрытий и нанопорошков оксидов при анодном окислении металлов в расплавленных солях. //ЖНХ. 2008, т.53, № 4, с.594-600.

МОДИФИКАЦИЯ МАЛДИ-МИШЕНИ МЕТАЛЛ-АФФИННЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЯ В НОРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ.

EXTRACTION OF IONS FROM SOLUTIONS UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE AS A TOOL FOR FABRICATION OF FE(III) OXIDE SURFACES DIRECTLY ON MALDI TARGET PLATE

Колпакова Ю.Д.¹, Кельциева О.А.²

Kolpakova U.D.¹, Keltsieva² O.A.²

¹ Россия, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, kolpjul@mail.ru

² Россия, Институт аналитического приборостроения РАН, keltcieva@gmail.com

При анализе многокомпонентных образцов в подавляющем большинстве случаев необходимо проводить пробоподготовку перед непосредственным анализом. Одним из методов, используемых для выделения органических соединений из биологических образцов и объектов окружающей среды, является метод металл-аффинной хроматографии (МАХ). Метод отличается высокой специфичностью и селективностью, так как основан на различном сродстве функциональных групп молекул аналита к ионам некоторых металлов. Как правило,

МАХ проводят в микроколонках различных форматов, заполненных сорбентом, затем разделенные фракции анализируют инструментальными методами.

В последнее время ученые предложили проводить пробоподготовку некоторых образцов непосредственно на поверхности стальной мишени для МАЛДИ-масс-спектрометрии и в первую очередь аффинное концентрирование аналитов для целей фосфопротеомики и аддуктомики. Для этого поверхность мишени модифицируют различными методами, получая активную поверхность, которую в дальнейшем используют для разделения и концентрирования образца. Способы модификации поверхности весьма разнообразны, а в основу активной поверхности могут входить и металл-аффинные сорбенты. Так в работе [1] использовали реактивный метод осаждения, заключающийся в электрораспылении раствора, содержащего 70% zirconium(IV)-n-propoxide на поверхность мишени, обработанную кислородной плазмой, процесс занимал от 1,5 до 4 часов. Зачастую поверхность мишени модифицировали частицами оксидов, закрепляя их при помощи полимеров [2] или нагрева [3]. Также был предложен метод получения одноразовых мишеней из алюминиевой фольги, на которую наночастицы диоксида титана наносились с помощью трафаретной печати с последующим запеканием [4]. Предложенные подходы в первую очередь созданы как альтернатива трудоемкой и дорогой пробоподготовке биообразцов, направленной на концентрирование аналита перед анализом и удаление примесей.

В нашей работе предложен метод модифицирования поверхности МАЛДИ-мишени металл-аффинными сорбентами в ходе электрораспыления в нормальных условиях, не требующий применения высоких температур или полимеров и временных затрат. Для модификации поверхности использовали ранее разработанный металл-аффинный сорбент на основе оксида железа (III) [4], показавший эффективность для решения задач классической фосфопротеомики.

Методы. Поверхность МАЛДИ-мишени была модифицирована методом бескапельного электрораспыления с динамическим делением потока распыляемого раствора при нормальных условиях. Процесс нанесения основан на полевой десорбции заряженных наночастиц в сильном постоянном электрическом поле из вершины мениска потока коллоидного раствора из капилляра при нормальных условиях.

Суспензия сорбента на основе оксида железа (III) в 50% водном растворе метанола с 0,1% трифторуксусной кислотой (ТФУ) соединён тefлоновой трубкой с металлическим капилляром. Суспензия поступает на металлический капилляр, к которому подается напряжение от 4500 до 4800 В. Организована система удаления излишек раствора. Напротив торца металлического капилляра в качестве противоиэлектрода расположена МАЛДИ-мишень. Для контроля режима бескапельного электрораспыления и его стабильности осуществляется наблюдение за формой мениска на торце металлического капилляра. Бескапельному распылению соответствует мениск характерной формы, изображение которого представлено на рисунке 1, справа. Важным условием является отсутствие видимой струи микрокапель из вершины мениска. В случаях несоответствия формы мениска режиму бескапельного электрораспыления нанесение наночастиц на поверхность МАЛДИ-мишени не осуществляется т.к. напыленный вместе с каплями растворителя сорбент не закрепляется на поверхности подложки. Для выхода на нужный режим регулировали следующие параметры: расстояние между торцом металлического капилляра и мишенью, напряжение между электродами, скорость откачки потока смеси лабораторного воздуха и излишков жидкости на торце капилляра. Режим оставался стабильным на время распыления. Для получения одного пятна на поверхности мишени требовалось около 20 минут. Напряжение между электродами составляло 4300-4800 В. Расстояние порядка 10 мм, объемный расход жидкости в диапазоне 1-1,5 мл/мин.

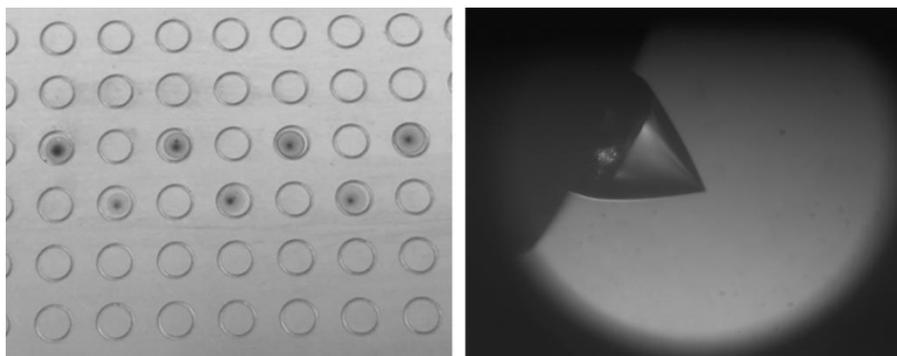


Рис.1 Слева – Модифицированная МАЛДИ-мишень. Справа – вид мениска при нанесении наночастиц сорбента.

В ходе распыления на МАЛДИ мишени образуется пятно сорбента (Рисунок 1, слева), устойчивое к воздействию растворителей, используемых для МАХ, и механическому воздействию.

На модифицированных пятнах МАЛДИ мишени провели металл-аффинное обогащение образца фосфорилированного пептида с аминокислотной последовательностью SSNGHV(pY)EKLSI и молекулярной массой 1499 Да из образца триптического гидролизата глобина человека. Водный раствор пептида SSNGHV(pY)EKLSI (100 мкг/мл) смешивали с раствором гидролизата белка (концентрация глобина до триптического гидролиза составляла 1 мг/мл) в соотношении 1:100. На пятно с сорбентом нанесли 5 мкл 70% водного раствора ацетонитрила, икубировали 1 минуту, жидкую фракцию удаляли. Затем на пятно нанесли 8 мкл 0,1% водного раствора ТФУ, жидкую фракцию удаляли. На пятно нанесли 8 мкл 0,1% водного раствора ТФУ и 1 мкл образца, инкубировали в течение 20 минут. Каплю собирали и переносили на свободное пятно мишени для последующего контроля проскока с сорбента. Затем провели процедуру промывки: на пятно сорбента наносили 5 мкл 0,1% водного раствора ТФУ, пипетировали и удаляли с поверхности. Процедуру повторяли трижды. Далее на пятно сорбента наносили 3 мкл насыщенного раствора α -циано-4-гидроксикоричной кислоты в 50% водном ацетонитриле с 0,1% ТФУ. После высушивания мишень помещали в масс-спектрометр, и регистрировали масс-спектры в режиме положительных ионов с модифицированного пятна. Показано, что после металл-аффинного анализа в спектре надежно детектируется и идентифицируется сигнал, соответствующий протонированной форме пептида SSNGHV(pY)EKLSI (m/z 1500), в масс-спектрах отмечен символом звездочка (рис. 2). При этом при удалении супернатанта и на стадии отмывки поверхности модифицированного пятна происходит удаление примесей и нецелевых соединений, достигается эффект концентрирования и повышения чувствительности детекции.

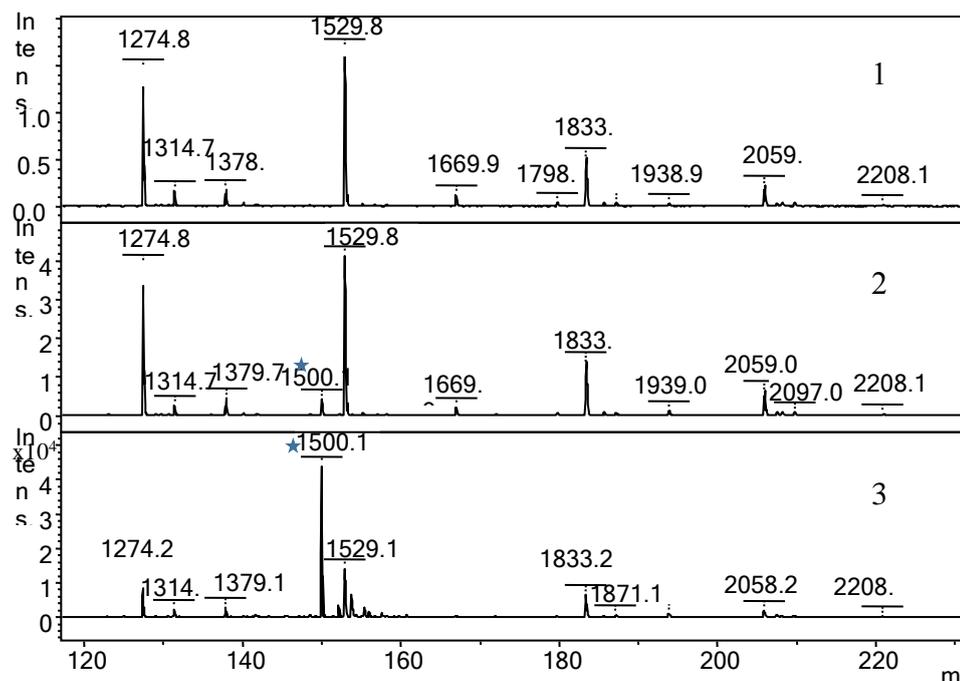


Рис.2 МАЛДИ масс-спектры: 1 – триптический гидролизат глобина человека; 2 – триптический гидролизат глобина человека с введенным фосфорилированным пептидом; 3 – триптический гидролизат глобина человека с введенным фосфорилированным пептидом после металл-аффинной хроматографии на МАЛДИ мишени.

Таким образом показана возможность использования метода электрораспыления в нормальных условиях для модификации МАЛДИ-мишени металл-аффинными сорбентами на основе оксидов металла. Такой подход к пробоподготовке образцов не требует больших объемов образца и буферов для хроматографии, а также сокращает время анализа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Blacken GR, Volný M, Vaisar T, Sadílek M, Tureček F. In situ enrichment of phosphopeptides on MALDI plates functionalized by reactive landing of zirconium(IV)-n-propoxide ions. *Anal Chem.* 2007;79(14):5449–5456.
2. Chen CJ, Lai CC, Tseng MC, et al. A novel titanium dioxide-polydimethylsiloxane plate for phosphopeptide enrichment and mass spectrometry analysis. *Anal Chim Acta.* 2014;812:105-113. doi: 10.1016/j.aca.2014.01.010
3. Krásný L, Pompach P, Strohalm M. In-situ enrichment of phosphopeptides on MALDI plates modified by ambient ion landing. *J Mass Spectrom.* 2012;47(10):1294-1302. doi:10.1002/jms.3081
4. Bi H, Qiao L, Busnel J-M, Devaud V, Liu B, Girault HH. TiO₂ printed aluminum foil: single-use film for a laser desorption/ionization target plate. *Anal. Chem.* 2009;81(3):1177–1183. doi: 10.1021/ac8024448
5. Gladilovich V.D., Fedorova A.V., Podolskaya E.P. Fe₂O₃-based metal-oxide sorbent. Synthesis, study of surface and sorption properties. *Nauchn. Priborostr.* 2013, V.23, pp 63-65.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ
STUDY OF SYNTHESIS DYNAMICS OF CERAMIC MATERIALS NANOPOWDERS BY ULTRAFAST LASER PULSES WITH DIFFERENT PRESSURE

Кочуев Д.В., Черников А.С., Чкалов Р.В., Вознесенская А.А., Хорьков К.С., Прокошев В.Г.
Kochuev D.V., Chernikov A.S., Chkalov R.V., Voznesenskaya A.A., Khorikov K.S., Sc.D. Prokoshev V.G.

*Россия, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
b@mail.ru*

Проблема эффективного синтеза металлических, композиционных, керамических порошковых материалов имеет исключительную актуальность в связи с развитием как порошковой металлургии, так и появлением новых подходов к производству высококачественных керамических материалов, в том числе оптических. Основной проблемой при создании высококачественной керамики является создание материалов для прессования, такими материалами являются порошки исходных компонентов (оксиды, фториды, и т.д.). Задача получения сферических нанопорошков актуальна в направлениях создания прозрачной лазерной керамики [1]. Гранулы данных порошков должны быть минимального размера для обеспечения высокой активности поверхности, иметь малую пористость получаемой заготовки и изотропию свойств получаемого материала. Основным требованием к таким порошкам является высокая насыпная плотность. Данный параметр достигается при использовании сферических гранул размером не более 100 нм. Используемый порошок не должен содержать жестких агломератов [2]. Фракционный состав данного порошкового материала должен обеспечивать насыпную плотность не менее 0,7 от плотности аналогичного кристаллического материала. Синтез сферических нанопорошков является достаточно сложной задачей, в виду высокой активности получаемых гранул и склонности к образованию агломератов. Тем не менее, при использовании лазерной абляционной обработки возможно осуществлять синтез данного материала [3, 4]. Одним из эффективных методов синтеза высокодисперсных порошковых металлических, композиционных, керамических материалов с узким гранулометрическим составом, совершенной сферической формой является метод диспергирования материалов с помощью лазерного излучения.

В процессе синтеза порошковых материалов рассмотрен подход обработки лазерным излучением при различном давлении в камере. Изменение давления среды в рабочей камере позволяет изменять как размер образуемых гранул материалов, так и эффективность диспергирования.

В работе представлена разработанная лабораторная установка для синтеза металлических и композиционных нано порошков под действием фемтосекундного лазерного излучения при различном давлении в среде аргона. Установка представляет собой металлический сосуд с окнами для ввода лазерного излучения, окнами для наблюдения процессов, протекающих в области воздействия, камера содержит узлы ввода электрических проводников во внутренний объем, каналы для ввода различных сред, в которых осуществлялась обработка поверхности материалов, систему контроля давления.

В процессе проведения исследований получены ультрадисперсионные порошки титана, карбида титана, оксида кремния. Порошки титана представляют собой сферические гранулы с характерным размером 1-3 мкм. Порошки из карбида титана имеют аналогичную форму и размер, но поверхность покрыта нанокристаллическим карбидом титана в состоянии зародышей точек кристаллизации [5]. Порошки из оксида кремния имеют характерный размер основной фракции 10-300 нм. Фазовый состав диспергированных материалов идентичен обрабатываемой заготовке, за исключением гранул с покрытием из карбида титана, так как обработка осуществлялась в реакционной среде, содержащей углерод. Полученный материал

может использоваться как в качестве основного материала, так и в качестве легирующей добавки для материала основы. Форма получаемых частиц способствует равномерному распределению лигатуры в формируемом материале [6].

Схематичное изображение экспериментальной установки представлено на Рис.1. На данном этапе обработка проводилась при следующих условиях: сканирование лазерным лучом (2) по двум осям со скоростью 0,2-200 мм/с осуществлялось гальваносканатором, оснащенным плоскопольным объективом с фокусным расстоянием 200 мм (4), источником излучения являлась Yb:KGW фемтосекундная лазерная система (1), длина волны 1030 нм, частота следования импульсов 10 кГц, средняя мощность 150 мкДж. Непрерывный контроль мощности лазерного излучения осуществлялся путем отвода мощности светоделительной пластинкой (3) на головку фотоприемника (11). Перемещение образца вместе с реакционной камерой (5) по вертикальной оси и установка плоскости обрабатываемого образца (8) в фокальную плоскость фокусирующей системы осуществлялось с использованием моторизованного линейного транслятора (9). Внутренний объем рабочей камеры заполнялся аргоном через размещенный на корпусе натекатель, контроль давления осуществлялся через регулятор давления (6) соединенный с сосудом (7).

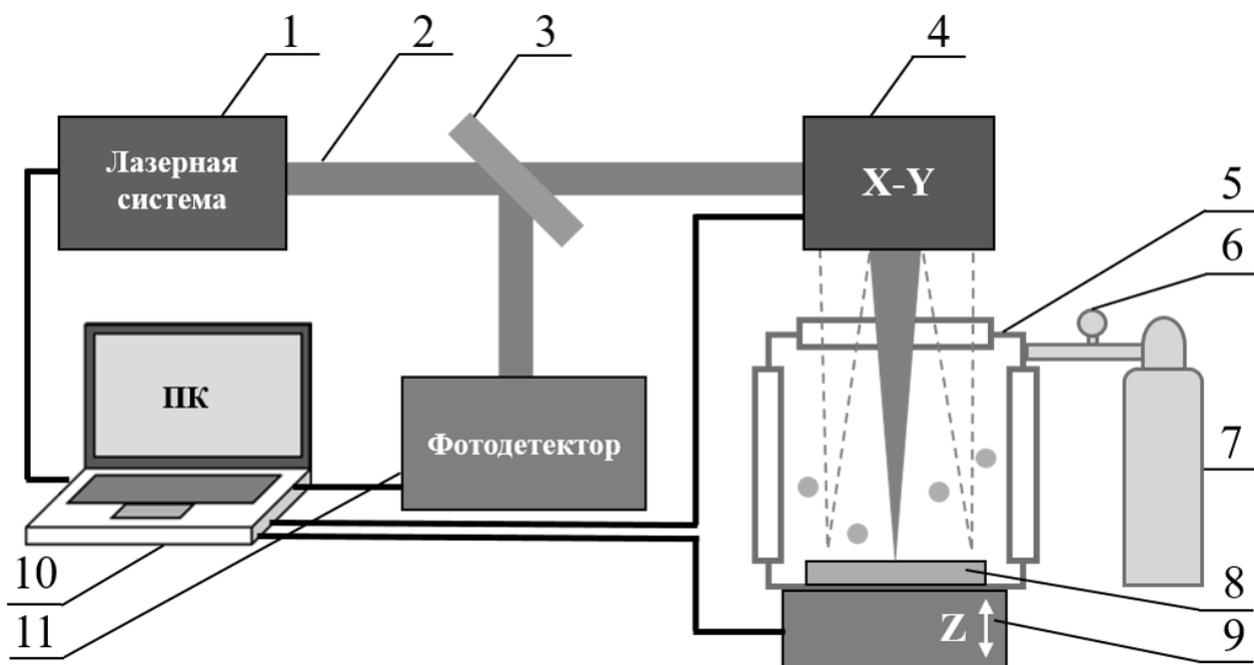


Рис.1 Схематичное изображение экспериментальной установки: 1 – лазерная система; 2 – лазерный луч; 3 – светоделительная пластинка; 4 – гальваносканатор; 5 – реакционная камера; 6 – регулятор давления; 7 – сосуд; 8 – обрабатываемый образец; 9 – линейный транслятор; 10 – компьютер; 11 – фотодетектор.

Описана энергоемкость процесса получения нанопорошков оксида кремния, селенида цинка и итриевой керамики при использовании фемтосекундного лазерного излучения при энергии 150 мкДж в импульсе и частоте следования импульсов 10 кГц в зависимости от установленного значения давления в реакционной камере. Средняя мощность лазерного излучения составляла 1,5 Вт. При таких условиях были получены частицы сферической формы: основная фракция 50-300 нм составила порядка 85%; 500-2000 нм около 15%, при этом наличие частиц несферической формы не выявлено, образование агломератов также не наблюдалось. В работе [7] описан процесс получения оксидных нанопорошков с использованием импульсного CO₂ лазера. Средняя мощность составляла 600-800 Вт, частота следования импульсов лазерного излучения 500 Гц, с длительностью импульса 160 мкс, при

такой конфигурации энергоемкость процесса была порядка 90 кДж/г, производительность операции составила 24 г/ч. В результате синтеза были получены основные фракции сферических гранул 2-40 нм порядка 95%, 200-2000 нм оставшаяся доля. Так же наблюдались гранулы размером 1-100 мкм, не имеющие определенной формы, образовавшиеся в результате растрескивания стенок образованной каверны.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ivanov M. et al. Sintering and optical quality of highly transparent yb-doped yttrium lanthanum oxide ceramics //physica status solidi c. – 2013. – Т. 10. – №. 6. – С. 940-944.
2. Балабанов С.С. и др. Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом саморапространяющегося высокотемпературного синтеза //Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. – 2011. – №. 2-1.
3. Осипов В.В. и др. Лазерный синтез нанопорошков магнитных оксидов железа //Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – №. 4. – С. 123-129.
4. Kochuev D.A. et al. Laser ablation of materials by femtosecond laser pulses in liquid media //2018 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2018. – С. 335-335.
5. Kochuev D.A. et al. Formation of microspheres under the action of femtosecond laser radiation on titanium samples in hydrocarbons //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 951. – №. 1. – С. 012015.
6. Калининченко А.С. и др. Перспективы использования наноразмерных порошков для получения модифицирующих лигатур //Литьё и металлургия. – 2015. – №. 1 (78).
7. Багаев С.Н. и др. Лазерная керамика из оксида иттрия, активированного неодимом //Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – №. 9. – С. 840-844.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МЕТФОРМИНА НА ОСНОВЕ НОВЫХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ PERSPECTIVE HYBRID MATERIALS OF METHFORMIN ON THE BASIS OF NEW BRANCHED N-VINYLPYRROLIDONE COPOLYMERS FOR BIOMEDICAL APPLICATION

Курмаз С.В.¹, Фадеева Н.В.¹, Солдатова Ю.В.^{1,2}, Файнгольд И.И.^{1,2}, Полетаева Д.А.¹,
Котельникова Р.А.¹, Игнатьев В.М.^{1,3}, Емельянова Н.С.^{1,3}, Шилов Г.В.^{1,3}
Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Soldatova U.V., Faingold I.I., Poletaeva D.A., Kotelnikova R.A.,
Ignat'ev V.M., Emel'yanova N.S., Shilov G.V.

¹Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук,
skurmaz@icp.ac.ru

²Россия, Научный образовательный центр Московского государственного областного
университета

³Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-
химической инженерии

Метформин (МЕТ) – диметилбигуанид – широко известен как пероральный антидиабетический препарат для лечения сахарного диабета 2-го типа [1–3]. Однако часто имеют место побочные эффекты со стороны желудочно-кишечного тракта, которые могут быть понижены за счет его контролируемого выделения. Более того, существует проблема биодоступности МЕТ [4], поскольку из-за низкой липофильности препарат не может быстро

проходить через клеточные мембраны посредством диффузии. С целью повышения биодоступности МЕТ исследователи стремятся получать его липофильные производные [5].

Для решения указанных проблем могут представлять интерес амфифильные сополимеры *N*-винилпирролидона (ВП) разветвленной топологической структуры (рис. 1), которые обладают низкой цитотоксичностью, способны проникать в клетки *HeLa* [6] и в фосфолипидные мембраны, локализуясь в области полярных головок и жирно-кислотных остатков фосфолипидов бислойных мембран, не нарушая их структуру [7].

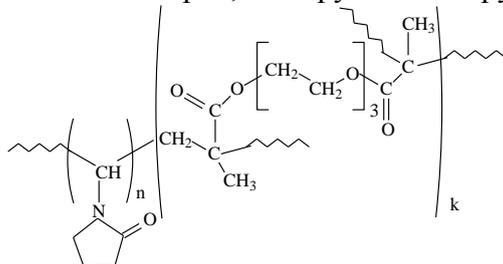


Рис.1 Химическая структура сополимера ВП-ДМТЭГ.

Их способ синтеза с помощью радикальной сополимеризации в растворе был разработан нами ранее [8]. Вследствие глобулярного характера разветвленных макромолекул они существуют в полярных средах (спирты, вода, их смеси) в виде мономолекулярных мицелл с гидродинамическим радиусом около 5 нм и их агрегатов – мультимолекулярных мицелл с размером до 100 нм. Гидрофобное ядро этих структур состоит из ветвящихся фрагментов полимерных цепей, образованных звеньями активного диметакрилата, а гидрофильная оболочка – из полярных фрагментов полимерных цепей. Соплимеры ВП с диметакрилатами хорошо зарекомендовали себя как носители и потенциальные средства доставки гидрофобных соединений – фуллерена C_{60} [9, 10], тетрафенилпорфирина цинка [6, 11] и апробированы в качестве НО-несущих систем биядерных тетранитрозильных комплексов железа с противоопухолевой активностью [12].

Цель настоящей работы состояла в получении гибридных материалов МЕТ путем его включения в наночастицы разветвленного сополимера ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) в полярном растворителе, экспериментальном и теоретическом исследовании их строения и физико-химических свойств, включая биологическую активность на молекулярной мишени сахарного диабета 2 типа – альдозоредуктазе.

В работе использовали сополимеры, существенно отличающиеся мономерным составом: сополимер 1 состоял, главным образом, из ВП звеньев (95 мол.%), а сополимер 2 содержал в 4 раза больше звеньев ДМТЭГ (20 мол.%). По данным гель-проникающей хроматографии в сочетании со светорассеянием, абсолютные молекулярные массы M_w сополимеров 1 и 2 составляли соответственно 26 и 196 КДа. Методом динамического рассеяния света на приборе Photocor Compact (Photocor Instruments Inc., США) измеряли интенсивности рассеяния света I разбавленными растворами сополимеров в изопропиловом спирте и из зависимостей $I(C)$ определяли их критические концентрации агрегатобразования, которые составляли 4,7 и 7,1 мг/мл соответственно для сополимеров 1 и 2. Для получения ГМ МЕТ использовали растворы сополимеров в изопропиловом спирте различной концентрации, в которых присутствуют в основном мономолекулярные мицеллы и/или их стабильные агрегаты (мультимолекулярные мицеллы).

При введении в раствор сополимера 10–40 мас.% МЕТ (в расчете на сополимер) спонтанно образуются наноструктуры, в которых гидрофильное соединение адсорбируется на полярной оболочке полимерной частицы. Показано, что характеристики полученных наноструктур (гидродинамический радиус, интенсивность рассеяния света) и их стабильность в водных буферных растворах зависят от содержания МЕТ в полимерных частицах, строения/состава и

концентрации амфифильного сополимера, выбранной для их приготовления. В разбавленных растворах сополимеров были получены гибридные структуры, содержащие 20 мас.% МЕТ, с гидродинамическим радиусом около 50 нм. С ростом температуры в водных буферных растворах увеличивался гидродинамический радиус гибридных наноструктур.

Исследовали строение ГМ в твердом состоянии с помощью ИК-спектроскопии в режиме НПВО на приборе FTIR «Bruker α » в интервале 400–4000 см^{-1} . ИК-спектры ГМ на основе сополимера 1 в области 3600-3000 см^{-1} существенным образом отличаются от исходного сополимера и МЕТ. В ИК-спектре ГМ имеются полосы поглощения с максимумами при 3300 и 3135 см^{-1} , которые связаны с валентными колебаниями N–H групп МЕТ; с увеличением его содержания в ГМ растет поглощение в данной области. Интенсивная полоса поглощения МЕТ при частоте $\sim 3150 \text{ см}^{-1}$ смещается в область более низких значений в ГМ, что указывает на связывание его аминогрупп с сополимером. Снижение поглощения в области валентных колебаний ОН-групп адсорбированной воды в ГМ может быть обусловлено ее вытеснением из сополимера молекулами МЕТ. В ГМ, содержащем 40 мас.% МЕТ, наблюдается узкая полоса при частоте 3360 см^{-1} , характерная для свободного соединения, т.е. МЕТ находится в связанной и свободной форме.

С помощью квантово-химического моделирования (Gaussian09, DFT/TPSSh/6-311++G**// 6-31G*) и модели QТАИМ (программный пакет AIMALL) были предложены возможные структуры комплексов МЕТ с сополимером ВП-ДМТЭГ в водных растворах. Расчеты показывают, что при образовании ГМ МЕТ может координироваться за счет NH_2 -групп целым рядом способов (рис. 2): моно- и бидентантно; на ВП (по карбонильной группе) и ДМТЭГ (по сложноэфирной группе, простой эфирной группе) звеньях сополимера; в случае бидентантной координации – за счет одной, соседних, либо удаленных NH_2 -групп. Наиболее энергетически выгодной и прочной является структура с координацией соседних NH_2 -групп МЕТ по карбонильным кислородам ВП-фрагмента. Кроме того, МЕТ, являясь БАВ гидрофильной природы, может координироваться на гидратной оболочке сополимера теми же способами (рис. 2). В то же время, расчеты показали, что МЕТ может вытеснять до 3-х молекул воды из гидратной оболочки сополимера и процесс идет с выделением 3.5 ккал/моль. Таким образом, согласно квантово-химическим расчетам, в водных растворах образуются устойчивые наноструктуры МЕТ с сополимером ВП-ДМТЭГ различного строения, как на поверхности гидратной оболочки, так и непосредственно связанные с функциональными группами сополимера.

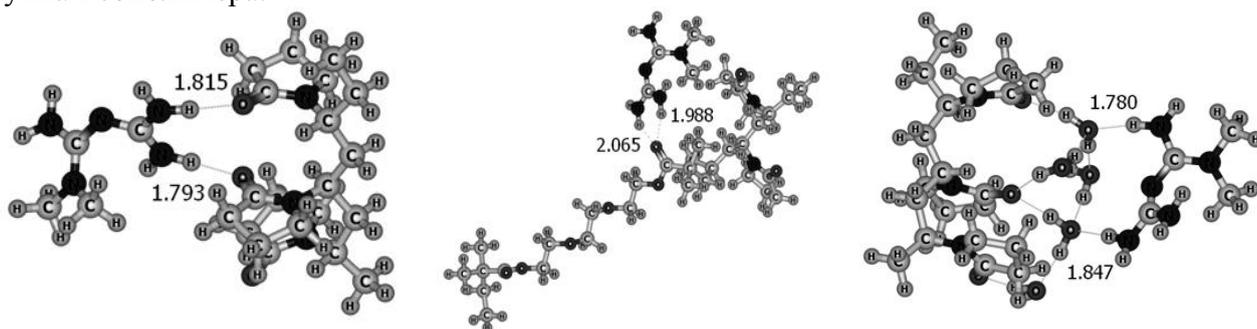


Рис.2 Оптимизированные геометрии структур с различными типами координации МЕТ на участке сополимера (расстояния даны в ангстремах).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе METTLER TOLEDO STARe модуль DSC 822 исследовали кристалличность МЕТ в полимерной матрице. На кривой ДСК МЕТ наблюдается узкий пик при $T=225^\circ\text{C}$, соответствующий его температуре плавления. На кривой ДСК сополимера 1 в области температур 40-125 $^\circ\text{C}$ имеется широкий эндотермический пик, связанный с удалением воды различной степени связанности с

сополимером. В ГМ с различным содержанием МЕТ наряду с широкими пиками, связанными с испарением воды (при $T < 120^{\circ}\text{C}$) появляются новые (при $T > 180^{\circ}\text{C}$), которые могут быть отнесены к полимерным комплексам МЕТ разного состава и строения. Отсутствие узкого пика плавления МЕТ на кривых ДСК гибридных материалов указывает на его аморфное состояние в результате молекулярного (или близкого к нему) распределения в полимерной матрице. Введение МЕТ в полимерную матрицу и его связывание с сополимером приводит к изменению его термических свойств и такого важного параметра, как температура стеклования. При третьем сканировании, в условиях полного удаления воды из полимерной матрицы, была определена температура стеклования сополимеров с различным содержанием МЕТ. Оказалось, что с увеличением содержания МЕТ заметно снижается значение T_c сополимера, т.е. МЕТ, включенный в сополимер, способствует снижению межмолекулярных взаимодействий полимерных цепей, что приводит к размораживанию их подвижности.

О структуре гибридных материалов в твердом состоянии делали выводы, анализируя дифракционную картину их порошков и исходного сополимера 1, полученных на дифрактометре ARLX'TRA с использованием медного излучения при температуре 25°C . Дифракционная картина сополимера 1 характеризуется двумя диффузионными максимумами при ~ 12 и 21° различной интенсивности. Как и в случае ПВП, первый максимум связан с межмолекулярной интерференцией, а второй обусловлен внутримолекулярной интерференцией на пирролидоновых кольцах. МЕТ в составе сополимера 1 влияет на интенсивность первого пика, который становится менее выраженным по сравнению с сополимером. Таким образом, МЕТ оказывает заметное влияние на межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей сополимера.

Для биологических тестов были приготовлены ГМ на основе сополимера 1, содержащие 20 мас.% МЕТ. Их антидиабетическая активность исследовалась на молекулярной мишени сахарного диабета 2 типа (СД2) – альдозоредуктазе. Данный фермент полиольного метаболического пути, катализирует восстановление глюкозы в сорбитол, который метаболизируется до фруктозы с участием сорбитолдегидрогеназы, увеличивая соотношение NADH/NAD^+ . В этих условиях медленно метаболизируемый и медленно диффундирующий через клеточные мембраны сорбитол накапливается в клетке, приводя к нарушению клеточного гомеостаза и развитию многих осложнений сахарного диабета [13]. Влияние сополимера 1, МЕТ и ГМ на каталитическую активность альдозоредуктазы (АР) определяли спектрофотометрически по изменению поглощения НАДФН при длине волны 340 нм [14]. Показано, что ГМ ингибируют каталитическую активность АР на 18% (10^{-5} М) и на 30% (10^{-4} М), в то время как МЕТ не влияет на этот фермент (таблица). Возможный механизм ингибирующего действия на активность АР связан с адсорбцией ГМ на поверхности фермента и изменением его конформации.

Таблица. Действие сополимера 1, МЕТ, и ГМ на каталитическую активность альдозоредуктазы

№ п/п	Наименование опыта	С, моль/л	Активность АР, %
1	^a Контроль	-	100±3,8
2	сополимер 1	10^{-5}	100±2,0*
3	МЕТ	10^{-5}	98±5,2
4	ГМ	10^{-5}	82±2,0*
5	сополимер 1	10^{-4}	102±1,2*
6	МЕТ	10^{-4}	94±3,1*
7	ГМ	10^{-4}	70±6,0**

^aКонтроль- супернатант печени (0,15 мл), DL-глицеральдегид (0,2 мл, 1мМ), НАДФН (0,2 мл, 0,1 М), натрий-фосфатный буфер (рН=6,2).

*-достоверность отличий относительно контроля по t-критерию Стьюдента

Таким образом, нами впервые получены гибридные материалы МЕТ на основе новых разветвленных сополимеров ВП-ДМТЭГ различного состава, молекулярной массы и степени разветвления. Изучено их поведение в водных буферных растворах, определены размеры гибридных наноструктур в зависимости от строения/состава сополимера, содержания МЕТ и температуры. Показано, что ГМ представляют полимерные комплексы различного состава, в которых аминогруппы МЕТ связаны с сополимером; включение МЕТ в сополимеры приводит к заметному снижению их температуры стеклования. Согласно квантово-химическим расчетам, в водных растворах образуются устойчивые наноструктуры МЕТ с сополимером ВП-ДМТЭГ различного строения, как на поверхности гидратной оболочки, так и непосредственно связанные с функциональными группам сополимера. Показано, что гибридные материалы МЕТ обладают терапевтическими свойствами в отношении СД2, не присущими метформину. Сделан вывод об их перспективности в качестве новых лекарственных форм для терапии СД2 и снижения вызываемых им осложнений.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации №0089-2019-0014 и при поддержке Программы президиума РАН на 2018–2020 гг. «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Pala L., Rotella C.M., The "slower" the better // *J. Endocrinol. Invest.* 2014. V. 37. № 5. P. 497–498.
2. Setter S.M., Iltz J.L., Thams J., Campbell R.K., Metformin hydrochloride in the treatment of type 2 diabetes mellitus: A clinical review with a focus on dual therapy // *Clin. Ther.* 2003. V. 25. № 12. P. 2991–3026.
3. Rebitski E.P., Aranda P., Intercalation of metformin into montmorillonite // *Dalton Transactions*, 2018, V. 47. P. 3185–3192.
4. Stage T.B., Brosen K., Christensen M.M., A comprehensive review of drug-drug interactions with metformin // *Clin. Pharmacokinet.*, 2015, V. 54. P. 811–824.
5. Graham G.G., Punt J., Arora M., Clinical pharmacokinetics of metformin // *Clin. Pharmacokinet.*, 2011, V. 50. P. 81–98.
6. Курмаз С.В., Образцова Н.А., Балакина А.А., Терентьев А.А., Получение полимерных наночастиц амфифильного сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля и исследование их свойств *in vitro* // *Известия АН. Серия хим.*, 2016, №8. С. 2097-.
7. Файнгольд И.И., Смолина А.В., Солдатова Ю.В., Образцова Н.А., Курмаз С.В., Романова В.С., Ложкин А.Д., Штолько В.Н., Котельникова Р.А., Мембранотропные свойства фуллеренсодержащих амфифильных (со)полимеров N-винилпирролидона // *Известия АН. Серия химическая*, 2018, № 5. С. 800-805.
8. Курмаз С.В., Пыряев А.Н., Синтез разветвленных сополимеров на основе N-винил-2-пирролидона методом трехмерной радикальной сополимеризации в присутствии агента передачи цепи // *Высокомолек. соед. Сер. Б.*, 2010, Том 52. № 1. С. 107-114.
9. Kurmaz S.V., Obratsova N.A., Perepelitsina E.O., Anokhin D.V., Shilov G.V., Kabachkov E.N., Torbov V.I., Dremova N.N., Synthesis and characterization of C60-based composites of amphiphilic N-vinylpyrrolidone/triethylene glycol dimethacrylate copolymers // *Polym. Compos.*, 2014, V. 35. P. 1362-1371.
10. Kurmaz S.V., Obratsova N.A., New hybrid nanostructures of C60 fullerene based on an amphiphilic copolymer of N-vinylpyrrolidone and (di)methacrylates // *Mendeleev Commun.*, 2015, V. 25. P. 350-352.

11. Курмаз С.В., Гак В.Ю., Курмаз В.А., Конев Д.В., Получение и свойства гибридных наноструктур тетрафенилпорфирина цинка и амфифильного сополимера N-винилпирролидона в нейтральном водном буферном растворе // Журнал физической химии, 2018, Том 92. № 2. С. 293-297.
12. Kurmaz S.V., Rudneva T.N., Sanina N.A., New nitric oxide-carrier systems based on an amphiphilic copolymer of N-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate // Mendeleev Commun., 2018, V. 28. P. 73–75.
13. Zheng H., Wu J., Jin Z., Yan L.-J. Protein Modifications as Manifestations of Hyperglycemic Glucotoxicity in Diabetes and Its Complications // Biochem. Insights. 2016. Vol. 9. P. 1–9.
14. Abdel Motaal A., El-Askary H., Crockett S., Kunert O., Sakr B., Shaker S., Grigore A., Albulescu R., Bauer R. Aldose reductase inhibition of a saponin-rich fraction and new furostanol saponin derivatives from *Balanites aegyptiaca* // Phytomedicine. 2015. Vol. 22, № 9. P. 829–836.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ С
АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ
PRODUCTION OF METAL OXIDE COMPOSITE NANOPARTICLES WITH
ANTIMICROBIAL PROPERTIES**

Ложкомоев А.С.¹, Первиков А.В.¹, Бакина О.В.¹, Казанцев С.О.¹

Lozhkomoev A.S., Pervikov A.V., Bakina O.V., Kazantsev S.O.

¹ Россия, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, asl@ispms.tsc.ru

Необходимость проведения научных исследований и разработки новых антибактериальных материалов для медицины является актуальной задачей. Большое количество работ посвящено получению и исследованию серебросодержащих агентов [1-3], они практически инертны и начинают выделять ионы серебра только при взаимодействии с влагой, способны изменять метаболизм микроорганизмов, в основном, взаимодействуя с ферментами. Однако физиологическая роль серебра в организме человека пока изучена недостаточно. Известно одно - обычно серебро поступает в организм в ничтожно малых количествах (среднее суточное поступление с водой и пищей составляет, по последним данным ВОЗ, около 7 мкг в сутки) и при этом такое явление, как дефицит серебра, пока нигде не описано. Ни один из серьезных источников не относит серебро к жизненно важным биоэлементам.

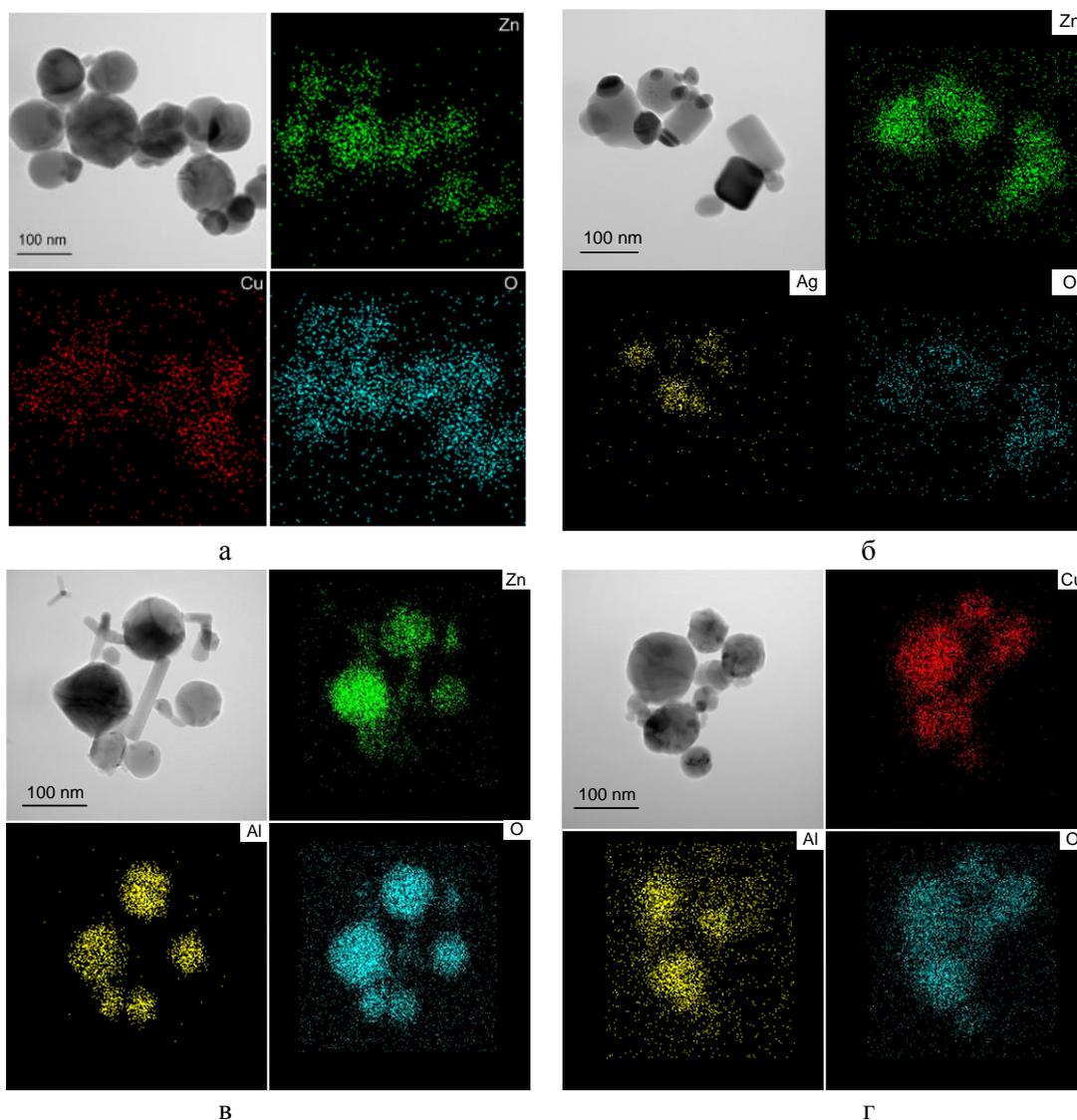
В настоящее время, помимо серебросодержащих агентов, перспективным способом подавления размножения микроорганизмов является применение наночастиц биологически активных металлов (Cu, Zn, Ti, Fe) и их оксидов [4-6]. Такие наночастицы являются перспективной альтернативой современным антисептическим средствам. Кроме того, наночастицы металлов, в отличие от антибиотиков не вызывают формирования резистентных штаммов микроорганизмов.

За рубежом активно ведутся разработки материалов, в том числе бактерицидных покрытий, импрегнированных наночастицами оксида меди. Имеется достаточно опубликованных исследований, доказывающих перспективность этого пути [7, 8]. Другие биоактивные металлы, например соединения цинка, входят в состав лекарственных препаратов и оказывают противовоспалительное, абсорбирующее, вяжущее и антисептическое действие.

Биологическое действие наночастиц металлов и их химических соединений, в том числе на микроорганизмы, исследовано достаточно хорошо. Данные исследований показывают, что, несмотря на указанные выше недостатки, серебро проявляет наибольшее антисептическое действие к большинству микроорганизмов. Альтернативой серебру и другим монометаллическим наночастицам могут являться двухкомпонентные наночастицы металлов

[9-11]. Ожидается, что совмещение в индивидуальной наночастице двух биоактивных металлов и/или химических соединений приведет к возникновению бактерицидного синергетического эффекта. Применение в качестве второго компонента оксида металла с развитой поверхностью и выраженными мембранотропными свойствами (например оксида алюминия) приведет к повышенной адгезии наночастиц к микроорганизмам и усилению бактерицидного действия. В результате это позволит использовать для создания антимикробных добавок металлы в меньших действующих концентрациях.

В нашей работе методом совместного электрического взрыва двух скрученных проволочек в кислородсодержащей атмосфере ($\text{Ar}+20\% \text{ об. O}_2$) были получены композитные наночастицы различного состава ($\text{Me}_1(x)\text{Me}_2(1-x)\text{O}$, где x – атомная доля металла (N, %) в диспергируемой проволочке. В качестве металлов были использованы Ag, Cu, Zn, Al



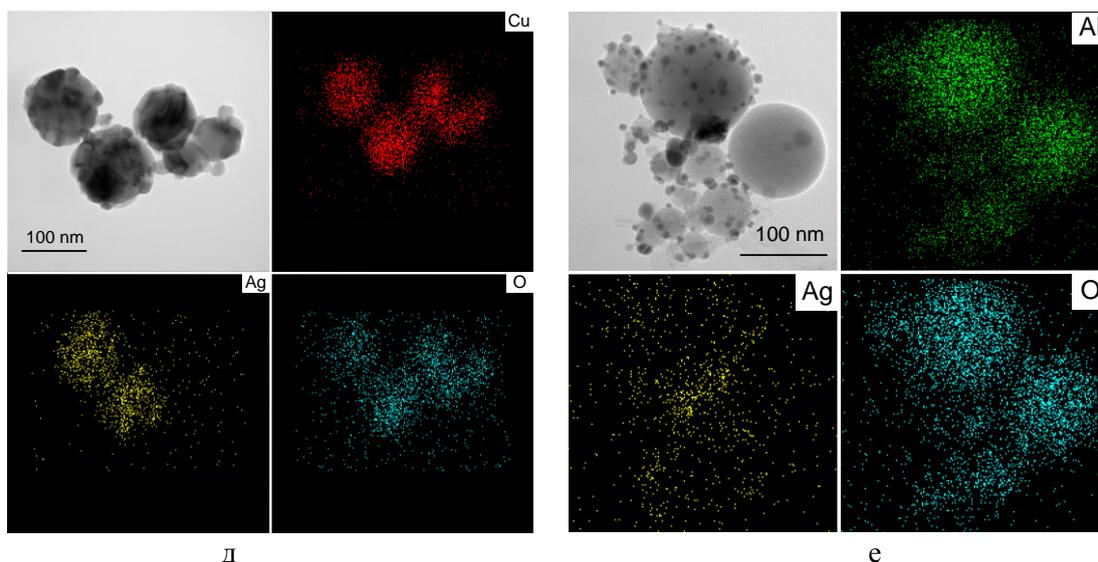


Рис.1 ПЭМ-изображения и ЭДС анализ в режиме картирования композитных наночастиц $(Zn_{0,5}Cu_{0,5})O$ (а), $(Zn_{0,88}Ag_{0,12})O$ (б), $(Zn_{0,72}Al_{0,28})O$ (в), $(Cu_{0,83}Al_{0,17})O$ (г), $(Cu_{0,85}Ag_{0,15})O$ (д), $(Al_{0,85}Ag_{0,15})O$ (е).

Было установлено, что при электрическом взрыве двух проволочек в кислородсодержащей атмосфере могут быть получены многокомпонентные наночастицы с различным соотношением и характером распределения компонентов по образцам. При взрыве пары металлов Cu и Zn формируются наночастицы как сферической так и ограненной формы, имеющие в составе ZnO, CuO и Cu₂O, при этом оксиды меди преимущественно распределены на поверхности оксида цинка (рис. 1 а). При взрыве Zn и Ag проволочек образуются положительно заряженные частицы с четким разделением фаз ZnO и Ag (рис. 1 б). При этом, показано, что высокой антимикробной активностью обладают частицы с большим содержанием серебра.

Установлено, что при взрыве Zn и Al проволочек в кислородсодержащей атмосфере образуются наночастицы сферической и гексагональной формы, содержащие Al, Zn и O, а также стержневидные наночастицы, содержащие Zn и O. Состав частиц представлен фазой ZnO, алюмината цинка ZnAl₂O₄ и Al₂O₃ (рис. 1 в). Показано, что по сравнению с другими полученными многокомпонентными наночастицами наночастицы $(Zn_xAl_{x-1})O$ обладают менее выраженной антимикробной активностью по отношению к MRSA и E.coli.

При взрыве Al и Cu проволочек образуются наночастицы сферической формы содержащие фазы CuO, Cu₂O, CuAl₄O₇. Показано, что антимикробная активность наночастиц определяется количеством соединений меди в образцах (рис. 1 г).

Установлено, что при взрыве Cu и Ag проволочек в кислородсодержащей атмосфере могут быть получены композитные наночастицы состава $(Cu_{0,85}Ag_{0,15})O$, $(Cu_{0,48}Ag_{0,52})O$ и $(Cu_{0,1}Ag_{0,9})O$. Образец $(Cu_{0,85}Ag_{0,15})O$ преимущественно представлен сферическими частицами (рис. 1 д). По данным элементного анализа, частицы имеющие блочную структуру содержат как соединения меди, так и серебро, при этом в образце также присутствуют частицы, не имеющие четкого разделения фаз, которые обогащены медью. Наночастицы $(Cu_{0,48}Ag_{0,52})O$ имеют четкую границу разделения фаз меди и серебра и имеют структуру янус-частиц. Наночастицы $(Cu_{0,1}Ag_{0,9})O$ представлен набором округлых частиц размером около 100 нм и более мелких частиц размером 10-30 нм при этом атомы меди распределены по частицам не равномерно и сконцентрированы в виде островков на поверхности серебросодержащих частиц. Наночастицы

(Cu_xAg_{1-x})O обладают выраженной антимикробной активностью при этом, по совокупности полученных результатов, наибольшей антимикробной активностью обладают наночастицы (Cu_{0,48}Ag_{0,52})O, что может свидетельствовать о синергетическом антимикробном действии соединений меди и серебра.

В целом, проведенные исследования показали, что синтезированные композитные наночастицы обладают более выраженной антимикробной активностью, чем наночастицы, полученные в аналогичных условиях при взрыве одиночных проволок соответствующих металлов. А если учесть, что при одной и той же концентрации наночастиц в композитных частицах содержание активных соединений меньше, чем в монооксидных наночастицах, то для некоторых систем прослеживается синергетическое антимикробное действие, это системы (Cu_xAg_{x-1})O, (Cu_xZn_{x-1})O, (Zn_xAg_{x-1})O. Также следует отметить, что повышенная антимикробная активность, может быть связана с увеличением площади поверхности активного компонента, за счет формирования более мелких частиц и приобретения совокупного положительного заряда, как в случае с системами (Al_xAg_{x-1})O (рис. 1 е).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-79-20382).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Xu Z. Mahalingam S. Rohn J.L. et al. Physio-chemical and antibacterial characteristics of pressure spun nylon nanofibres embedded with functional silver nanoparticles // *Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications*. 2015. V. 56. P. 195-204
2. Jeyapriya M. Meenarathi B. Kannammal L. et al. Synthesis and characterization of nano Ag end capped L-cysteine bridged diblock copolymer // *Chinese Journal of Polymer Science*. 2015. V. 33. № 10. P. 1404-1420
3. Abreu A.S. Oliveira M. de Sa A. et al. Antimicrobial nanostructured starch based films for packaging // *Carbohydrate Polymers*. 2015. V. 129. P. 127-134.
4. Zabrieski Z., Morrell E., Hortin J. et al. Pesticidal activity of metal oxide nanoparticles on plant pathogenic isolates of *Pythium* // *Ecotoxicology*. 2015. V. 24. № 6. P. 1305-1314.
5. Kaweeteerawat C., Chang C.H., Roy K.R. et al. Cu Nanoparticles Have Different Impacts in *Escherichia coli* and *Lactobacillus brevis* than Their Microsized and Ionic Analogues // *ACS Nano*. 2015. V. 9. № 7. P. 7215-7225.
6. Swain P., Nayak, S.K., Sasmal A. et al. Antimicrobial activity of metal based nanoparticles against microbes associated with diseases in aquaculture // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2014. V. 30. № 9. P. 2491-2502.
7. El-Nahhal I.M., Zourab S.M., Kodeh F.S. and at al. Nanostructured copper oxide-cotton fibers: synthesis, characterization, and applications // *International Nano Letters*. 2012. P. 2-14. URL: <http://www.inl-journal.com/content/2/1/14> (дата обращения: 03.04.2017).
8. Chattopadhyay D.P., Patel B.H. Effect of nanosized colloidal copper on cotton fabric // *J. Engineered Fibers and Fabrics*. 2010. №5. P. 1-6.
9. Rodriguez-Fernández D., Liz-Marzan L. M. Metallic Janus and Patchy Particles // *Particle & Particle Systems Characterization*. 2013. № 30. P. 46-60.
10. Jin G.D., Qin H., Cao H.L. et al. Zn/Ag micro-galvanic couples formed on titanium and osseointegration effects in the presence of *S.aureus* // *Biomaterials*. 2015. V. 65. P. 22-31.

11. Ferreira L., Almeida-Aguiar C., Parpot P. et al. Preparation and assessment of antimicrobial properties of bimetallic materials based on NaY zeolite // RSC Advances. 2015. V. 5. № 47. P. 37188-37195.

**МОДИФИКАЦИЯ СИНТЕЗА НАНОДИСПЕРСИЙ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ ГАДОЛИНИЯ**
**MODIFICATION OF THE SYNTHESIS OF NANODISPERSIONS OF OXYGEN-CONTAINING
GADOLINIUM CONPOUNDS**

Макулова В.С., Белова И.А., Гродский А.С., Григорьев Д.Ю.

Makulova V.S., Belova I.A., Grodskii A.S., Grigoryev D.Iu.

Россия, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева», victoria.makulova@mail.ru

Наночастицы кислородсодержащих соединений гадолиния являются перспективным материалом для использования в различных областях науки, в частности, в медицине, где они могут применяться как самостоятельные агенты, так и являться составной частью диагностических препаратов [1, 2].

Данная работа посвящена получению нанодисперсий кислородсодержащих соединений гадолиния по модифицированной методике синтеза, которая позволила получить устойчивые гидрозоли кислородсодержащих соединений гадолиния с меньшими размерами частиц дисперсной фазы по сравнению с методикой, используемой ранее [3]. Также были определены и другие коллоидно-химические свойства полученных дисперсий.

В качестве исходных реагентов использовались свежеприготовленные водные растворы хлорида гадолиния $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (х.ч.) и аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ (ч.д.а), а также дистиллированная вода.

С помощью потенциометрического титрования 0,1 М водного раствора хлорида гадолиния водным раствором аммиака было определено соотношение исходных реагентов. Как видно из рисунка 1, молярное соотношение $[OH^-]:[Gd^{3+}]$ составило 3,7:1. Исходя из полученных данных, были рассчитаны необходимые для синтеза гидрозоля объемы водных растворов соли и аммиака.

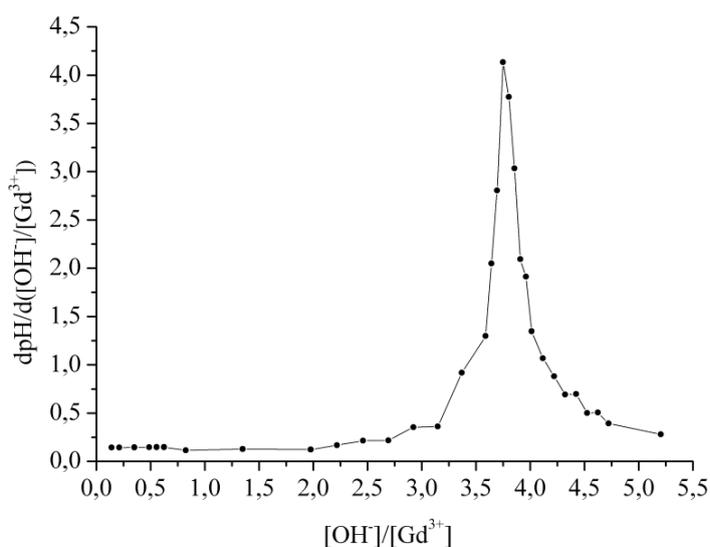


Рис.1 Дифференциальная кривая потенциометрического титрования 0,1 М водного

раствора хлорида гадолиния водным раствором аммиака.

Принципиальным отличием данной методики синтеза стала температура проведения процесса – 100°C. Выбор данной температуры был обусловлен тем, что при повышении температуры изменяется степень пересыщения системы, что приводит к мгновенному образованию новой фазы.

Синтез проводили следующим образом: в кипящую дистиллированную воду вливали разбавленный водный раствор соли (0,5 М), затем непрерывным быстрым потоком при перемешивании вводили водный раствор аммиака с концентрацией 1,7 М и прекращали нагрев. После охлаждения наблюдалось расслоение системы, что связано с высокой ионной силой дисперсионной среды, обусловленной наличием электролитов в системе. Для удаления избытка электролитов проводили двукратную промывку полученного осадка дистиллированной водой при помощи центрифуги. Затем полученный осадок диспергировали в ультразвуковом поле в течение двух минут, в результате чего получали опалесцирующий гидрозоль.

Размеры частиц дисперсной фазы полученной системы определяли методом фотон-корреляционной спектроскопии при помощи анализатора размеров частиц и дзета-потенциала Photosog Compact Z. По результатам данного исследования средний гидродинамический размер частиц составил порядка 40 нм.

Область агрегативной устойчивости гидрозоля определялась по зависимости оптической плотности от рН дисперсионной среды. Как видно из рисунка 2, в интервале значений рН от 7,5 до 9,8 не наблюдалось изменения оптической плотности, что соответствует области устойчивого состояния синтезированной дисперсии.

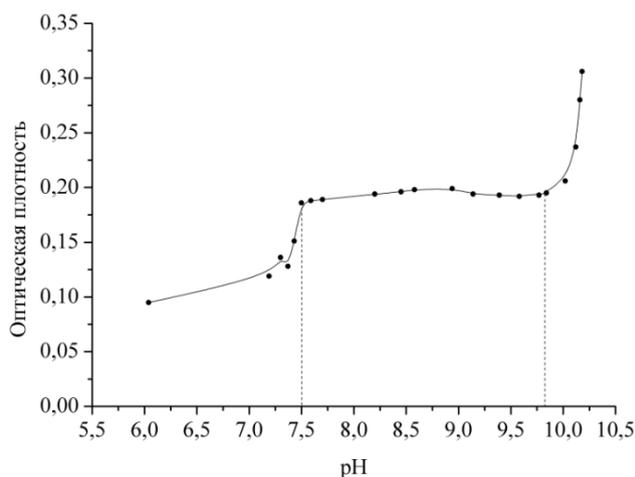


Рис.2 Область агрегативной устойчивости гидрозоля.

Также были исследованы электроповерхностные свойства гидрозоля кислородсодержащих соединений гадолиния. На рисунке 3 представлена зависимость ζ -потенциала частиц от рН дисперсионной среды.

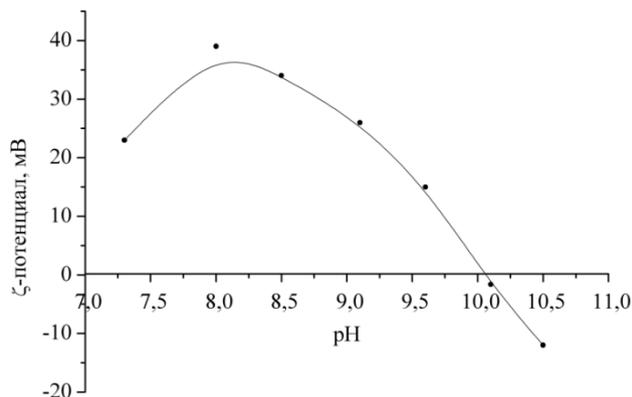


Рис.3 Зависимость ζ -потенциала частиц гидрозоля от pH дисперсионной среды.

Как видно из этого рисунка, частицы золя заряжены положительно в интервале pH, отвечающем области агрегативной устойчивости гидрозоля, а при pH=10,1 наблюдается перезарядка поверхности частиц дисперсной фазы, что связано с процессом специфической адсорбции ионов OH^- на поверхности частиц.

Таким образом, проведение синтеза при температуре 100°C позволило получить агрегативно устойчивый гидрозоль кислородсодержащих соединений гадолиния из водного раствора хлорида гадолиния с размером частиц, не превышающим 40 нм, что дает возможность расширить область возможного применения данной дисперсной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, проект 013-2018.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gayathri T., Sundaram N.M., Kumar R.A., Gadolinium oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer theranostics // Journal of Bionanoscience, 2015, vol. 9. P.1-15.
2. Laranjeira M., Shiroasaki Y., Yasutomi S.Y., et al, Enhanced biosafety of silica coated gadolinium based nanoparticles // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2017, 28:46. P.1-13.
3. Белова И.А., Киенская К.И., Гродский А.С., Назаров В.В, Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей оксигидроксида иттрия // Коллоидный Журнал, 2008, том 70. №5. С.601-606.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
КИСЛОРОДА НАНОКОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР
С ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА В РЕЖИМЕ
ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ПЛАЗМЫ
CATALYTIC ACTIVITY TOWARDS OXYGEN REDUCTION REACTION OF
NANOCOMPOSITES OF FEW-LAYER GRAPHENE STRUCTURES AND COBALT
OXIDES PRODUCED BY ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE IN
THE ELECTROLYTIC PLASMA MODE**

Манжос Р.А.¹, Коткин А.С.¹, Кочергин В.К.², Кривенко А.Г.¹

Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Krivenko A.G.

¹ Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук,
rtanzhos@icp.ac.ru

² Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический
факультет

В настоящее время большой интерес у научного сообщества вызывают углеродные наноструктуры, допированные атомами *p*-элементов, и их наноконпозиты с оксидами переходных металлов. Это, в частности, связано с проявляемой данными углеродными материалами каталитической активностью в реакции восстановления кислорода (РВК) [1]. Перспективными представителями таких электродных материалов являются малослойные графеновые структуры (МГС) и их наноконпозиты с оксидами кобальта. Следует отметить, что для массового использования рассматриваемых катализаторов необходим простой, эффективный и экологически приемлемый способ производства МГС. Этим требованиям удовлетворяет электрохимический подход, который позволяет в одностадийном процессе синтезировать МГС с заданной степенью допирования гетероатомами и функционализации поверхности кислородсодержащими группами. В наибольшей степени эти преимущества электрохимического расщепления графита проявляются в режиме электролизной плазмы. В представленной работе данный подход был применён для получения наноконпозитов МГС с оксидами кобальта.

Наноконпозиты синтезировали в результате одностадийного процесса, который проводили на установке, разработанной в лаборатории лазерной электрохимии ИПХФ РАН. Данная установка позволяет подавать на графитовые электроды, погруженные в раствор электролита, заданную последовательность импульсов напряжения U различной полярности амплитудой до 300 В длительностью 10 мс и временем нарастания ~ 0.5 мкс. Режим электролизной плазмы был реализован за счёт существенного различия в размерах графитовых электродов [2]. При этом импульсы напряжения 150–300 В вызывали образование плазмы вокруг электрода с меньшим размером. Были получены два различных наноконпозита в результате проведения процесса электрохимического расщепления графита в растворах 1 М Na_2SO_4 + 0.01 М CoSO_4 (МГС/Co) и 1 М NaNO_3 + 0.01 М CoSO_4 (N-МГС/Co) в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы ($U = 300$ В и $U = 150$ В для анодных и катодных импульсов, соответственно). Следует отметить, что этот режим позволил получить наноконпозиты, обладающие максимальной каталитической активностью в РВК. Полученную водную дисперсию после нескольких этапов декантации и центрифугирования переводили в устойчивую суспензию наноконпозитов в воде с концентрацией ~ 2 мг/мл. Состав, размер и форму МГС и осаждённых на них частиц оксидов кобальта определяли с помощью элементного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оптической, электронной сканирующей микроскопии (СЭМ), лазерной интерферометрии, UV-VIS-, КР-, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Было установлено, что МГС представляют собой графеноподобные частицы с неровными краями с характерными латеральными размерами 0.05–1 мкм и толщиной 2–5 нм.

Результаты РФЭС анализа (таблица 1) свидетельствуют о том, что электрохимическое расщепление графита в растворе, содержащем нитрат натрия, приводит к МГС, допированным атомами азота (1.2 ат. %), причём согласно N1s спектру высокого разрешения графеновые плоскости МГС содержат пиридиновые атомы азота. Декомпозиция C 1s РФЭС-спектров наноконпозитов демонстрирует, что в их состав входят МГС, поверхность которых декорирована кислородсодержащими функциональными группами, в основном, гидроксильными или эпоксидными (ОН/С–О–С), карбонильными (С=О) и карбоксильными (СООН) группами (таблица 1). Согласно Co 2p спектру кобальт в наноконпозите присутствует в виде смеси оксидов кобальта (II) и (III), суммарное содержание которых по данным элементного анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии составляет 30 масс. %. Следует отметить, что существенное отличие в величинах содержания кобальта,

приведённых в таблице 1, следует объяснять различной концентрацией металла в объёме и на поверхности образца.

Таблица 1. Элементный состав и концентрация кислородсодержащих групп на поверхности МГС/Со и N-МГС/Со

Образец	C, ат.%	O, ат.%	N, ат.%	S, ат.%	Со, ат.%	ОН/СОС, ат.%	С=О, ат.%	СООН, ат.%
МГС/Со	82.0	15.3	–	0.6	2.1	9.8	3.3	1.1
N-МГС/Со	80.1	16.9	1.2	0.8	1.1	9.5	4.5	1.5

СЭМ-изображения нанокompозитов представлены на рис. 1. Из снимков следует, что нанокompозиты состоят из тонких и гибких графеноподобных структур с характерными латеральными размерами от 0.3 до 1 мкм, агломерированных из более мелких составляющих при высушивании, и наночастиц оксидов кобальта.

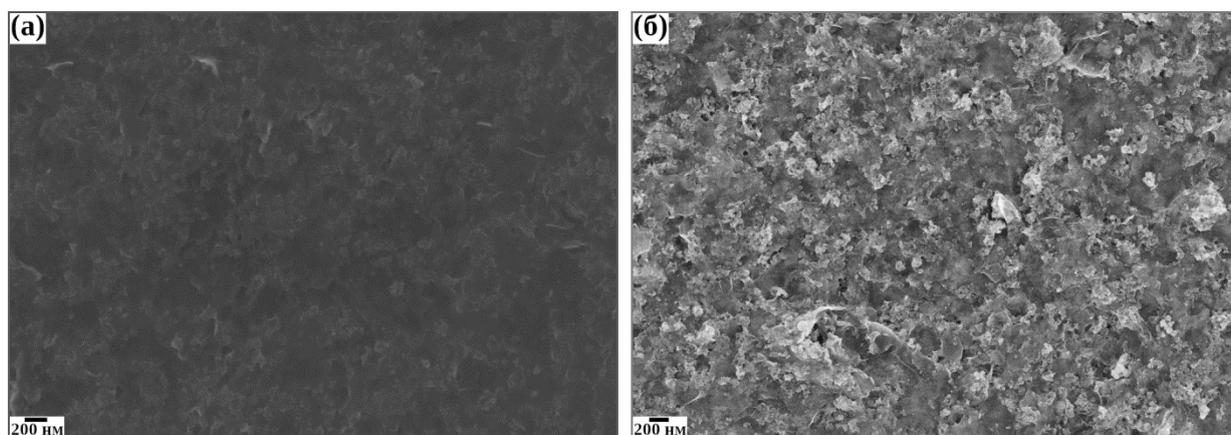


Рис.1 СЭМ-изображения нанокompозитов МГС/Со (а) и N-МГС/Со (б).

Оценку каталитической активности нанокompозитов осуществляли методом вращающегося дискового электрода. Измерения проводили в трёхэлектродной ячейке на установке ВЭД-06 (Вольта, Россия) с использованием потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) диск диаметром 3 мм, запрессованный в тефлон и полируемый перед каждым измерением 1 мкм порошком Al_2O_3 , вспомогательным электродом – платиновая фольга, электродом сравнения – Ag/AgCl электрод, заполненный насыщенным раствором KCl. Образцы готовили путём нанесения 7 мкл водной суспензии нанокompозита с концентрацией ~1 мг/мл с добавлением ~0.1 масс. % полимера Нафийон на поверхность СУ-электрода с последующим высушиванием при комнатной температуре. Обработку полученных при различных скоростях вращения электрода вольтамперных зависимостей проводили по уравнению Коутецкого-Левича с использованием специально разработанного программного обеспечения.

На рис. 2 представлены вольтамперные зависимости для исходного СУ-электрода и СУ-электродов, покрытых МГС/Со и N-МГС/Со, измеренные в недеаэрированном растворе 0.1 М КОН при скорости развёртки потенциала 10 мВ/с и частоте вращения электрода 2000 об/мин. Как видно из рисунка, для нанокompозитов перенапряжение реакции восстановления кислорода заметно уменьшается по сравнению с исходным СУ: на 100 мВ и 150 мВ для МГС/Со (кривая 1) и N-МГС/Со (кривая 2), соответственно. Также в интервале потенциалов от –400 до –700 мВ для нанокompозитов характерен значительный рост тока РВК.

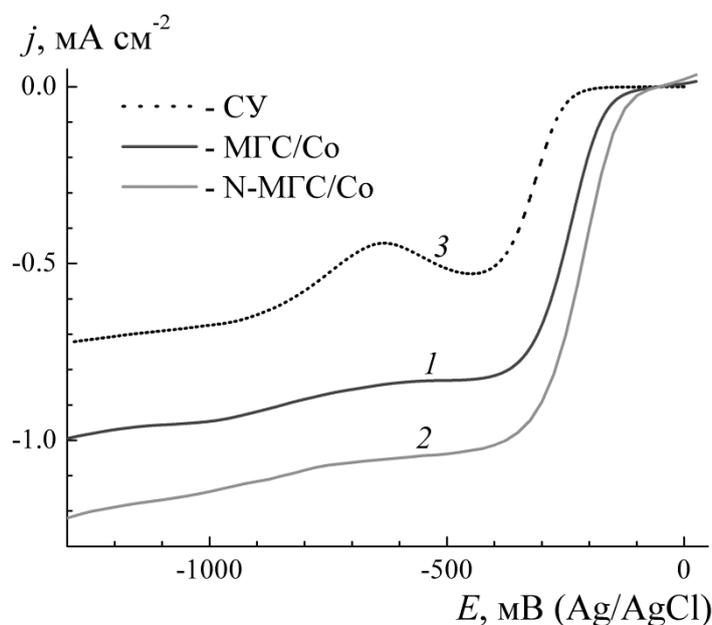


Рис.2 Линейная развёртка потенциала в насыщенном воздухом растворе 0.1 М КОН для нанокмозитов МГС/Со (1) и N-МГС/Со (2). Для сравнения приведена кривая для СУ-электрода (3). Частота вращения электрода 2000 об/мин, скорость развёртки потенциала 10 мВ/с.

Детальный анализ вольтамперных зависимостей демонстрирует увеличение числа электронов n , участвующих в электродной реакции, до ~ 3.6 и ~ 3.8 для МГС/Со и N-МГС/Со, соответственно (рис. 3). Полученные значения n , близкие к 4, свидетельствуют о том, что на нанокмозитах протекает четырёхэлектронное восстановление кислорода до воды, в то время как двухэлектронное восстановление кислорода до пероксида водорода составляет небольшую долю в общем процессе.

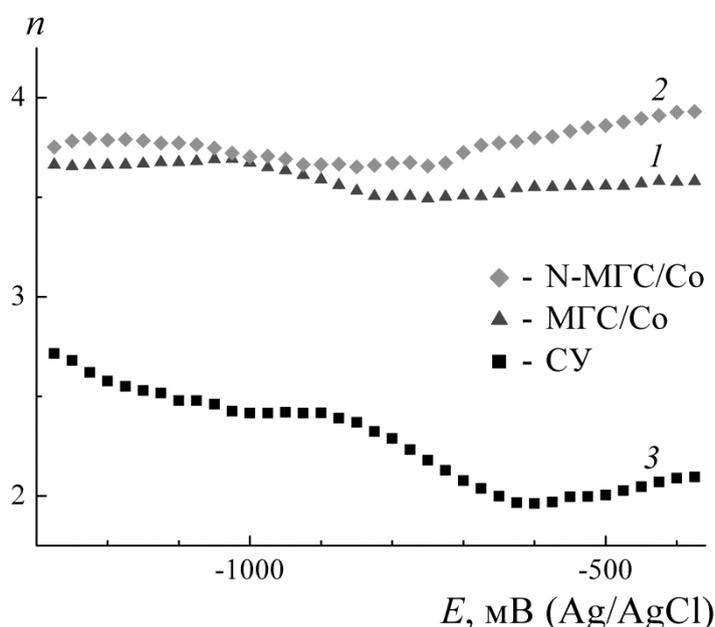


Рис.3 Зависимости числа участвующих в РВК электронов от потенциала для нанокмозитов МГС/Со (1) и N-МГС/Со (2). Для сравнения приведена зависимость для СУ-электрода (3).

Итак, наблюдаемое для нанокompозитов заметное снижение перенапряжения и увеличение числа электронов, участвующих в электродной реакции, обусловлено наличием оксидов кобальта в составе полученных катализаторов. При этом допирование малослойных графеновых структур атомами азота способствует увеличению каталитической активности нанокompозита в реакции восстановления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20236) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Dai L.M., Xue Y.H., Qu L.T., Choi H.-J., Baek J.-B., Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction // Chem. Rev., 2015, vol. 115, no. 11, P. 4823–4892.
2. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P., Production of few-layer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses // Instrument. Science Technol., 2019, vol. 47, no. 5, P. 535–544.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНООБЪЕКТОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ РАДИАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ, МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF NANO-OBJECTS EXPOSED TO RADIATION BY THE METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS

Маркидонов А.В.¹, Лубяной Д.А.²

Markidonov A.V., Lubyanoу D.A.

¹ Россия, Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета, markidonov_artem@mail.ru

² Филиал Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева в г. Новокузнецке, lubyanoу@yandex.ru

Воздействие высокоэнергетических частиц на поверхность металлов инициирует образование каскадов атомных смещений, которые способствуют микроструктурным изменениям в облученном материале и деградациям его механических свойств. Микроструктурная эволюция обусловлена высокой локальной плотностью образующихся точечных дефектов, что влияет на вероятность их кластеризации. Количество образующихся дефектов, а также их пространственное распределение, во многом определяется энергией первично-выбитого атома (ПВА), которая может достигать нескольких мэв. Каскад смещений, вызванный ПВА, в дальнейшем преобразуется во множество отдельных пространственно удаленных субкаскадов, в которых энергия выбитых атомов может значительно снижаться.

Актуальность изучения процессов дефектообразования с последующей кластеризацией в различных металлах и сплавах обусловлена важностью проблемы предотвращения радикального изменения структуры материалов под воздействием высокоэнергетических частиц в целях защиты различных конструктивных элементов от вредного радиационного облучения [1]. Подобные высокоскоростные процессы, при энергии ПВА несколько сотен кЭв вполне успешно исследуются с помощью методов компьютерного моделирования. При этом вносятся корректировки в потенциалы межчастичного взаимодействия, позволяющие описывать поведение высокоэнергетических частиц. Моделирование распространения субкаскадов, при энергиях выбитых атомов, не превышающих нескольких сотен Эв, не требуют внесения изменений в математическую модель, а их изучение представляет не меньший практический интерес.

В данной работе методом молекулярной динамики проведено исследование дефектообразования, наблюдаемого при первичной радиационной повреждаемости, в интерметаллиде Ni₃Al со сверхструктурой L1₂. Как конструкционный материал данный интерметаллид ценен способностью сопротивления к окислению и высокой термостабильностью. Для описания межчастичного взаимодействия использовался потенциал, рассчитанный в рамках метода погруженного атома [2].

Важной характеристикой материала, определяющей его радиационную стойкость и процессы дефектообразования, является пороговая энергия смещения E_d – минимальная кинетическая энергия, необходимая для перемещения атома в междоузелье с образованием устойчивой пары Френкеля. Величина E_d зависит от энергии связи, работы сил электростатического и упругого взаимодействия смещающегося атома со своим окружением, а также от диссипативных потерь энергии из-за внутрикristаллического трения [3]. Данная характеристика была рассчитана в рамках построенной модели для ее апробации. При расчетах выбранной частице каждой из двух атомных подсистем присваивалась заданное значение кинетической энергии, при этом направление вектора скорости соответствовало некоторому рассматриваемому кристаллографическому направлению. Образование пары Френкеля выявлялось как визуально, так и с помощью расчета потенциальной энергии моделируемой системы. Результаты вычислений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения пороговой энергии смещения E_d для атомов Al и Ni в интерметаллиде Ni₃Al

№	Направление	E_d^{Al} , эВ	E_d^{Ni} , эВ
1	<100>	29.40	14.91
2	<110>	23.63	19.47 (Ni-Al), 13.86 (Ni-Ni)
3	<111>	45.31	21.98
4	<112>	53.17	24.65

Необходимо отметить, что при расчете анизотропии пороговой энергии смещения в упорядоченном сплаве необходимо учитывать, что кристаллографические направления одного семейства могут не быть структурно эквивалентными. Так, например, если для атома отдачи Al направления <110> эквивалентны, то для атома отдачи Ni в направлении [110] располагается ряд, в котором чередуются атомы Ni-Al-Ni-Al-..., а в направлении [101] ряд содержит только атомы Ni. Эта особенность была учтена при расчетах и в таблице приведены соответствующие результаты.

Полученные данные согласуются с литературными источниками. Так в работе [4] для расчета энергии E_d использовался многочастичный потенциал. Отмечена значительная вариация значений E_d при различных направлениях смещения атома отдачи. Для атома отдачи Al минимальная пороговая энергия смещения, равная 28 ± 2 эВ, получена для кристаллографического направления <100>. Минимальные значения E_d для атома отдачи Ni, равные 18 ± 2 эВ, получены для направлений <100> и [101]. Отмечено, что пороговая энергия смещения атомов Ni в упорядоченном сплаве и чистом металле сопоставимы, в то время как для атомов Al эта энергия в интерметаллиде значительно выше. Также отмечено повышенное значение E_d для плотноупакованного кристаллографического направления [110]. В работе [5] экспериментальным путем определены значения E_d , равные 30 ± 2 и 23 ± 1 эВ для атомов Al и Ni соответственно, что также неплохо согласуется со средними значениями E_d таблицы 1.

Таким образом, определив минимальные значения пороговой энергии смещений для построенной модели можно приступить к моделированию субкаскадов атомных смещений. При моделировании использовалась псевдодвумерная расчетная ячейка, имитирующая кристаллографическую плоскость {111} (координатная ось X – соответствует кристаллографическому направлению [1-10], а ось Y – направлению [11-2]), в которой у частиц

вектор скорости включал в себя только две координаты x и y . Применение такой расчетной ячейки значительно упрощает визуализацию дефектов. Для создания субкаскадов выбранной частице расчетной ячейки присваивались различные значения кинетической энергии. После выполнения заданного числа итераций компьютерного эксперимента следовала процедура снятия теплового фона путем многократного обнуления вектора скорости, в результате чего моделируемая система достигала минимума потенциальной энергии. После этого осуществлялось наблюдение за образовавшимися дефектами.

Очевидно, что при сообщении отдельной частице кинетической энергии в результате столкновений с соседними частицами через определенное время температура расчетной ячейки достигнет определенного значения. Температура в каскадной области может достигать 5000-6000 К, при этом интегральный разогрев мишеней, подвергнутых облучению, составляет 500-800 К [6]. Учитывая, что мы моделируем субкаскады, вызванные воздействием низкоэнергетических частиц, то условимся использовать такие размеры расчетной ячейки, при которых ее разогрев в результате сообщения кинетической энергии одной из частиц не должен превышать температуры плавления моделируемого материала. На рисунке 1 представлено изменение температуры псевдодвумерной расчетной ячейки, состоящей из 960 частиц, в течение эксперимента при различной кинетической энергии, присвоенной ПВА. Очевидно, что данной температуры недостаточно для образования дефектов в результате тепловых флуктуаций атомов и подобная расчетная ячейка использовалась для дальнейшего исследования.

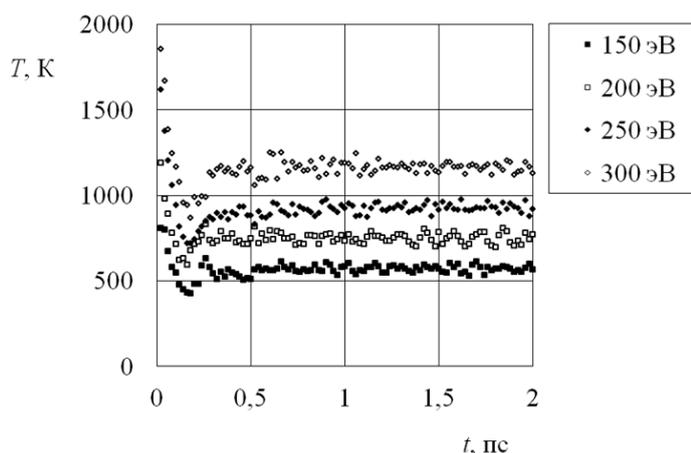


Рис.1 Изменение температуры расчетной ячейки в течение эксперимента при различной кинетической энергии ПВА.

Для того чтобы определить длительность процесса столкновения частиц и, как следствие, дефектообразования в моделируемой системе был произведен расчет изменения кинетической энергии ПВА. Результаты вычислений представлены на рисунке 2. Данные расчеты выполнялись для частицы никеля в качестве ПВА, но общие закономерности совпадают для частиц обеих подсистем. Как следует из рисунка, наименьшая диссипация энергии наблюдается при сообщении скорости ПВА в наиболее плотноупакованном кристаллографическом направлении [1-10], что является следствием фокусировки атомных столкновений. В двух других рассмотренных случаях кинетическая энергия уменьшается более чем в два раза за первые 20 итераций.

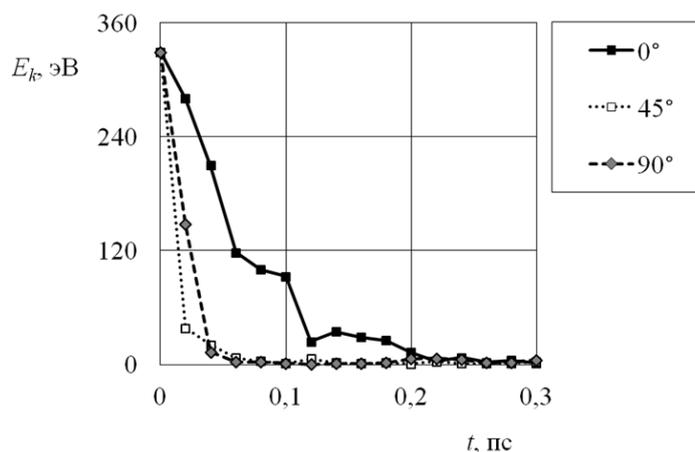


Рис.2 Изменение кинетической энергии ПВА в течение эксперимента. Представлены результаты при присвоении скорости ПВА под различным углом к оси X.

В связи с тем, что, как следует из рисунка 2, при сообщении ПВА скорости под углом 45° к оси X наблюдается наибольшая диссипация кинетической энергии, и, как следствие, в данном случае должно наблюдаться наибольшее дефектообразование, то в последующих экспериментах скорость будет задаваться именно таким способом.

На рисунке 3 представлены картины первичных повреждений расчетной ячейки при сообщении ПВА, в качестве которого использовалась частица Ni, кинетической энергии, равной 330 эВ. При построении изображений использовался визуализатор плотноупакованных атомных рядов, представляющий собой множество линий, соединяющих ближайших частиц моделируемой системы.

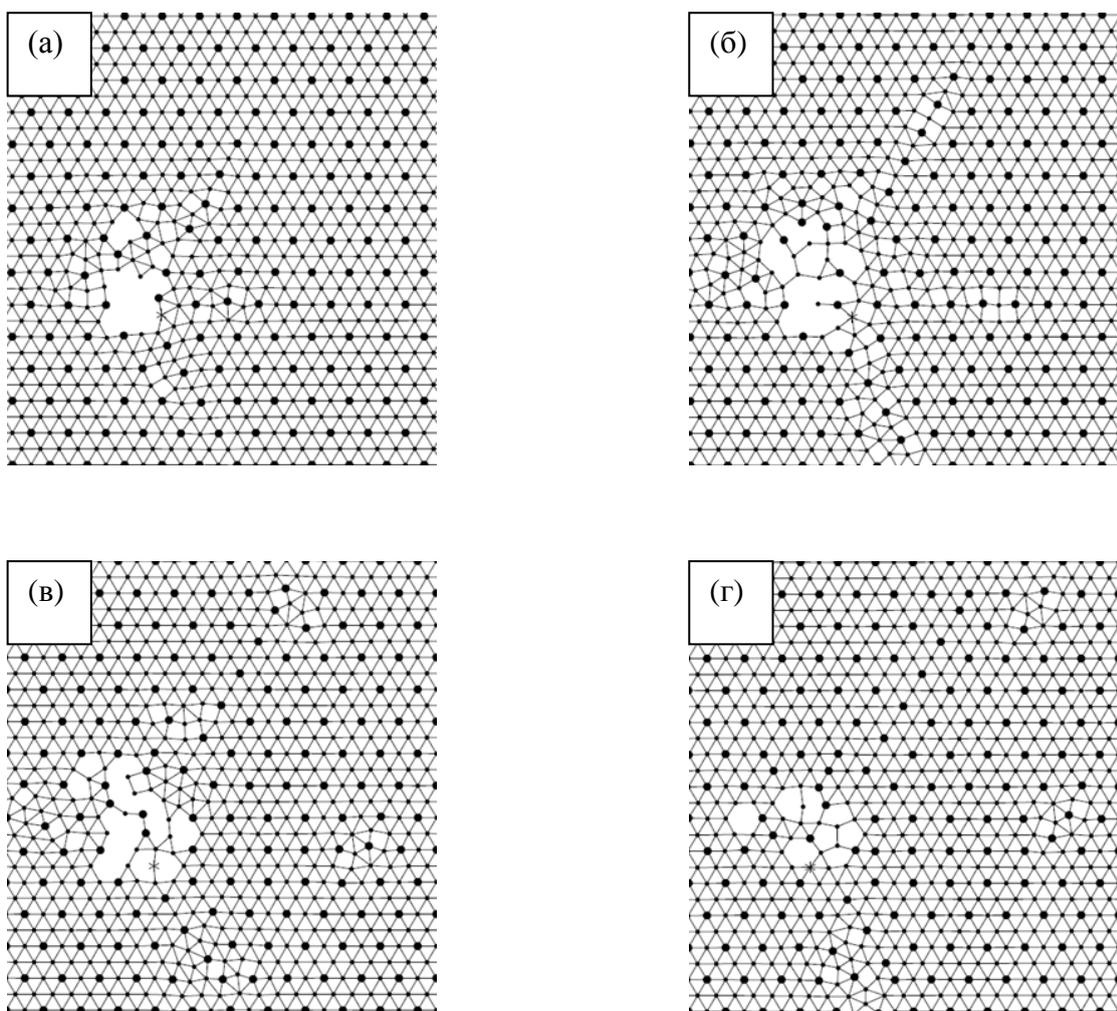


Рис.3 Визуализация структурных повреждений расчетной ячейки, вызванных ПВА (выделен звездочкой). Показан фрагмент решетки через 0.5 (а), 1 (б), 2 (в) и 5 (г) ps компьютерного эксперимента.

Как следует из рисунка 3.а ПВА создает значительные повреждения моделируемой структуры, отталкивая ближайшие атомы. Кинетической энергии, полученной соседними атомами от ПВА, достаточно для того, чтобы вдоль плотноупакованных кристаллографических направлений типа $\langle 110 \rangle$ образовались краудионы (см. рис.3.б). В процессе релаксации структуры краудионы трансформируются в гантельные конфигурации межузельных атомов (см. рис. 3.в). В дальнейшем поврежденная структура восстанавливается и в ней остается 5 пар Френкеля, при этом вакансии присутствуют преимущественно в виде бивакансий (см. рис.3.г).

Сравнивая повреждения, создаваемые ПВА, в качестве которых используются атомы обеих подрешеток, было установлено, что при равных кинетических энергиях частицы никеля создают большее число дефектов (см. рис. 4).

Анализ рисунков 3 и 4 позволяет сделать вывод, что при образовании дефектов в межузелье оказываются преимущественно атомы Ni, а атомы Al, даже если они были выбиты ПВА, в процессе релаксации занимают положения в узлах решетки. Для определения причин описанного явления рассчитаем энергию образования данных дефектов для построенной модели. Результаты вычислений представлены в таблице 2.

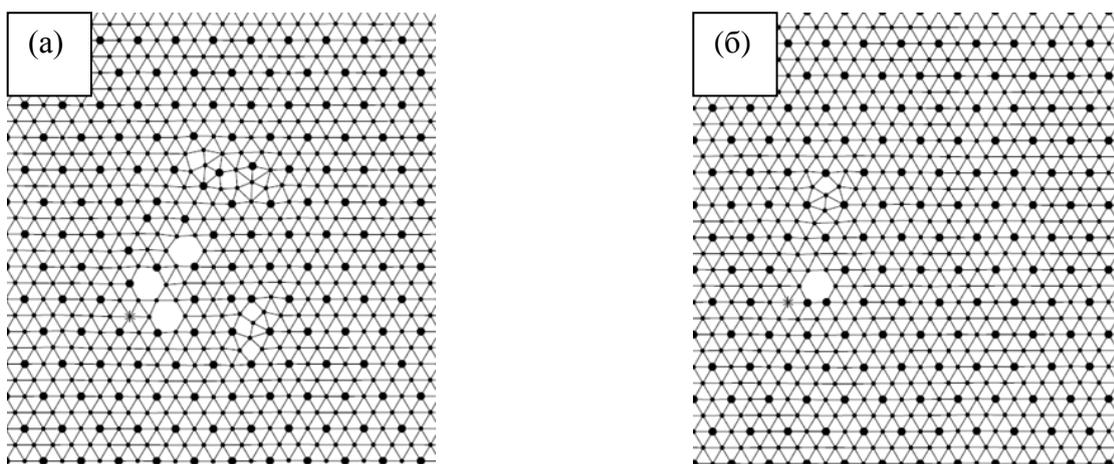


Рис.4 Парты Френкеля, образующиеся из-за ПВА Ni (а) и Al (б), при кинетической энергии, равной 171 эВ, через 5 пс компьютерного эксперимента.

Таблица 2. Значения энергии образования точечных дефектов U

№	Металл	Дефект	U , эВ	
			Модель	Литература [7]
1	Al	Вакансия	2.02	1.91
2		Межузельный атом	4.67	4.54
3	Ni	Вакансия	1.52	1.47
4		Межузельный атом	3.82	3.77

Из таблицы 2 следует, что в рассматриваемом материале образование межузельных атомов Ni является энергетически более выгодным процессом, нежели образование межузельных атомов Al.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при моделировании субкаскадов в интерметаллиде Ni₃Al наибольшее дефектообразование наблюдается в том случае, если ПВА является атом Ni. Кроме того, именно атомы Ni занимают положения в межузельях при образовании пар Френкеля.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Маркидонов А.В., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Роль высокоскоростных кооперативных атомных смещений в сверхглубоком проникновении вещества при радиационном облучении материала // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т.9. №2. С.201-208.
2. Voter A.F., Chen S.P. Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni₃Al // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. 1987. Vol.82. Pp.175-180.
3. Углов В.В., Квасов Н.Т., Ремнев Г.Е., Шиманский В.И. Пороговая энергия смещения атомов в твердых телах: физическая природа и методика расчета // *Труды международной конференции «XVIII Харитоновские тематические научные чтения»*. 2016. Т.1. С.280-285.
4. Gao F., Bacon D.J. Point-defect and threshold displacement energies in Ni₃Al II. Events at the displacement threshold // *Philosophical Magazine A*. 1993. Vol.67. No.2. Pp.289-306.
5. Dimitrov C., Sitaud B., Dimitrov O. Displacement threshold energies in Ni(Al) solid solutions and in Ni₃Al // *Journal of Nuclear Materials*. 1994. Vol.208. Iss.1-2. Pp.53-60.

6. Овчинников В.В., Махинько Ф.Ф., Соломонов В.И., Гущина Н.В., Кайгородова О.А. Свечение поверхности металлических мишеней при облучении ионами Ag^+ с энергией 5-20 keV // Письма в ЖТФ. 2012. Т.38. Вып.1. С.86-94.
7. Caro A., Victoria M. Threshold displacement and interstitial-atom formation energies in Ni_3Al // Journal of Materials Research. 1990. Vol.5. No.7. Pp.1409-1413.

**ЭФФЕКТ ПЕРКОЛЯЦИИ КАК ДОКАЗАТЕЛЬСТВО НЕОДНОРОДНОЙ
ПРОВОДИМОСТИ В СЛАБОУПОРЯДОЧЕННЫХ $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$
PERCOLATION EFFECT AS EVIDENCE OF NON-UNIFORM CONDUCTION IN
WEAKLY ORDERED $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$**

Меркулов О.В., Марков А.А., Леонидов И.А., Патракеев М.В.

Merkulov O.V., Markov A.A., Leonidov I.A., Patrakeeve M.V.

Россия, Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Merkulov@ihim.uran.ru

Перовскиты $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ привлекают большое внимание в качестве потенциальных анодных материалов твердооксидных топливных элементов из-за их высокой проводимости, хорошей стабильности и каталитической активности в восстановительных средах, а также устойчивости к загрязнению серой и сажей [1, 2]. Однако разработка новых электродных материалов требует глубокого понимания природы соединения и механизмов воздействия окружающей среды на его свойства. Данная работа направлена на изучение влияния содержания молибдена на подвижность электронных носителей заряда n- и p-типов. Электропроводность оксидов $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ измерялась в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Экспериментальные результаты использованы для моделирования транспорта заряда с использованием данных о концентрациях носителей заряда.

Электропроводность $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ (0,07, 0,15, 0,25, 0,30) измеряли в диапазоне парциальных давлений кислорода 10^{-16} –0.5 атм и температуре 800–950 °С четырехзондовым методом на постоянном токе. Экспериментальные результаты удовлетворительно описаны моделью, учитывающей парциальные вклады в проводимость ионов кислорода и электронных носителей заряда n- и p-типа. Подвижность носителей заряда рассчитывалась с использованием парциальных вкладов в проводимость и данных по кислородной нестехиометрии. Обнаружено, что подвижность носителей заряда p-типа уменьшается с уменьшением содержания кислорода или с увеличением содержания молибдена в оксиде. Подвижность носителей n-типа не зависит от содержания кислорода, но демонстрирует ускоряющееся увеличение при повышении содержания молибдена, рис. 1. Такое поведение подвижности электронов интерпретировалось с учетом склонности катионов железа и молибдена к упорядочению в предположении, что в данных оксидах перенос электронов обеспечивается двумя разными механизмами. Оксиды $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ рассмотрены как композиты, состоящие из разупорядоченной перовскитной матрицы с медленным электронным транспортом и наполнителя в виде доменов двойного перовскита с высокой электронной подвижностью. Обнаруженное поведение электронной подвижности, в частности ее резкое увеличение при $x > 0.25$, рис. 1, является типичной характеристикой эффекта перколяции. Содержание молибдена $x = 0.327$ было рассчитано как порог перколяции в $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$.

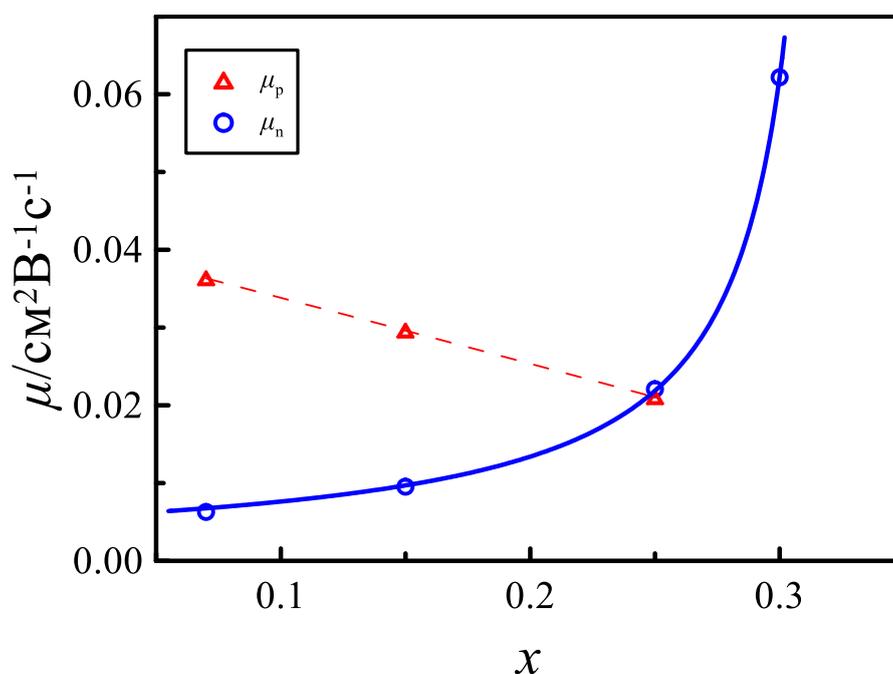


Рис.1 Подвижность носителей заряда p -типа при $p = 0.1$ и n -типа в зависимости от содержания молибдена в $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ при 950 °C. Пунктирная линия – линейная аппроксимация, сплошная линия – результат описания в рамках эффекта перколяции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-01029.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Miao G., Yuan C., Chen T., Zhou Y., Zhan W., Wang S., Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 1104–1111.
2. Wang Z., Tian Y., Li Y., J. Power Sources, 196 (2011) 6104–6109.

НЕЛИНЕЙНАЯ ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ЛИТОГРАФИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ ФОТОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ NONLINEAR FEMTOSECOND OPTICAL LITHOGRAPHY FOR PHOTONICS AND OPTOELECTRONICS TASKS

Н.В.Минаев¹, М.А. Тархов²
N.V.Minaev¹, M.A. Tarkhov²

¹Российская Федерация, Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН

² Институт Нанотехнологии и Микроэлектроники РАН, minaevn@gmail.com

Представлены новые результаты, демонстрирующие применение нового подхода к оптической лазерной фотолитографии, основанной на двухфотонном поглощении фемтосекундного лазерного излучения в тонких пленках стандартных литографических фоторезистов, а также органических и гибридных (органонеорганических) оптических материалов. Показано применение разработанного подхода для создания практически важных микро- и нано-структур, таких как одноквантовые сверхпроводниковые детекторы, планарные

волноводные структуры, планарные логопериодические террагерцовые антенны, крупные планарные волноводные структуры сантиметрового масштаба.

С использованием уникального фемтосекундного лазерного комплекса Института фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и Фотоника" РАН ведется разработка нового подхода к оптической лазерной фотолитографии - Нелинейной Фемтосекундной Оптической Литографии (НФОЛ) [1]. Показано, что такой подход позволяет формировать в тонких слоях полимерных резистивных материалах (ПММА, HSQ и др.) структуры с разрешающей способностью не ограниченной дифракционным пределом (до 100 нм), что достигается благодаря высокой локальности процесса нелинейного поглощения фемтосекундного лазерного излучения.

Основным преимуществом предлагаемого подхода является высокое качество сформированных структур со сложной топологией практически произвольного дизайна, а также возможность формирования больших структур вплоть до сантиметрового масштаба при сохранении субмикронного разрешения. Комбинируя этот подход вместе с технологией двухфотонной фемтосекундной фотополимеризации, представляется возможным формирование прототипов сложных оптоэлектронных устройств с произвольным дизайном в лабораторных масштабах фактически с помощью одной системы микроструктурирования. В процессе выполнения работы впервые была продемонстрирована возможность использования такого подхода при создании реального электрооптического устройства. Методом прямого лазерного рисования фемтосекундным излучением с длиной волны 525 нм в резистивном материале ПММА толщиной 120 нм был сформирован чувствительный элемент - меандр сверхпроводникового детектора с разрешением одиночных фотонов [1]. Кроме этого, продемонстрирована возможность формирования в едином технологическом цикле также и множества других структур, в том числе сантиметрового масштаба.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ № 18-07-01052 и Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26) в части развития элементной базы микроэлектроники и наноэлектроники, Минобрнауки России (проект №0004-2019-0004).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ::

1. Minaev N. V, Tarkhov M.A., Dudova D.S., Timashev P.S., Chichkov B.N., Bagratashvili V.N. Fabrication of superconducting nanowire single-photon detectors by nonlinear femtosecond optical lithography // Laser Phys. Lett. IOP Publishing, - 2018. - Vol. 15 - № 2. - P. 1–6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ ПЛЁНКИ ПОЛИСТИРОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ КОНТАКТНОЙ ЛИНЗЫ ДЛЯ НЕИНВАЗИВНОГО УСТРОЙСТВА КОНТРОЛЯ ВНУТРИГЛАЗНОГО ДАВЛЕНИЯ (ВГД) STUDY OF POLYSTYRENE COLLOID FILM FORMATION ON THE CONTACT LENS SURFACE FOR A NON-INVASIVE DEVICE FOR CONTROL OF INTRAOCULAR PRESSURE (IOP)

Мозер К.В.¹

Mozer K.V.

¹ Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана, dog_tegr@mail.ru

Для выявления и лечения многих заболеваний необходимо постоянно контролировать параметры диагностики. Так недавние достижения в области электроники, технологий микрообработки и новых материалов привели к возможности создания контактных линз с

неинвазивными датчиками внутриглазного давления (ВГД) для диагностики глаукомы. Такие сенсорные линзы могут отвечать строгим клиническим требованиям и приводить к улучшению прогноза пациента. Идея создания линз для неинвазивного контроля внутриглазного давления является не новой, но остаётся перспективной из-за обеспечиваемой возможности мониторинга заболевания в реальном режиме времени [1].

Компаний «Sensimed» единственная на данный момент производящая подобные устройства. Технология компании основывается на контактных линзах с тензодатчиком для измерения изменения кривизны роговицы в течении всего дня [2]. Основа данного прибора тензодатчики, для формирования которых используются технологии вакуумного нанесения плёнок. Однако данный метод является дорогостоящим и длительным.

Альтернативой использования тензодатчиков может выступать технология, основанная на использовании высокочувствительного фотоннокристаллического волновода на поверхности контактной линзы. Формирование данного волновода возможно благодаря использованию технологии управляемой самоорганизации структур – электрохимического осаждения [3]. Предложенный метод значительно быстрее и экономически выгоднее при этом не уступает в точности измерения ВГД. Однако изготовление таких линз для рутинных исследований является технологически не проработанной задачей.

Суть технологии

Применение высокочувствительного фотоннокристаллического волновода (рис.1) на поверхности гибкой контактной линзы в качестве сенсора в оптоэлектронной системе неинвазивного устройства контроля ВГД позволит различать изменение радиуса кривизны роговицы на 3 мкм [4].

Достижение данного показателя возможно благодаря улучшению качественных параметров волновода – чувствительности и упорядоченности фотоннокристаллической структуры.

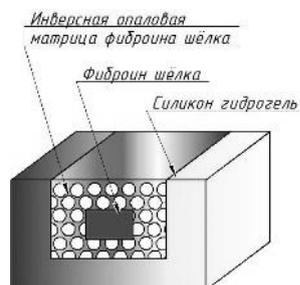


Рис.1 Схема фотоннокристаллического волновода

Начальный этап формирования волновода – получение базовой матрицы для последующего заполнения её материалом внедрения является основным.

В качестве основы базовой матрицы могут выступать высокоупорядоченные структуры – опаловые матрицы. Целесообразнее всего применять опаловые матрицы на основе полистирола [5], это связано с малой неоднородностью формы и диаметра коллоидных частиц. Таким образом, увеличивается однородность и упорядоченность структуры, следовательно, мы практически избавляемся от дефектов, которые способны привести к ухудшению точности оптоэлектронного прибора.

Матрица для формирования инверсной структуры должна обладать структурированной геометрией и иметь хорошую равномерность. Наиболее простым и быстрым способом сформировать качественную коллоидную плёнку является метод управляемой самоорганизации структур – электрохимического осаждения (рис.2). Данный метод позволяет за счёт влияния электрического поля производить калибровку коллоидных частиц, что повышает однородность получаемой структуры плёнки [6].

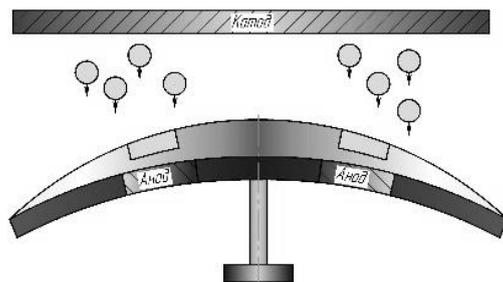


Рис.2 Схема электрохимического осаждения коллоидной плёнки на поверхность контактной линзы

Моделирование процесса электрохимического осаждения

Коллоидные частицы полистирола обладают двойным электронным слоем (ДЭС). ДЭС представляет собой слой ионов, образующийся на поверхности частицы в результате адсорбции ионов из раствора или диссоциации поверхностных соединений. Поверхность частицы приобретает слой ионов определенного знака, равномерно распределенный по поверхности и создающий на ней поверхностный заряд [7]. Для карбоксилированного полистирольного монодисперсного латекса поверхностный заряд создают ионы COOH^- . При этом частица будет заряжена отрицательно при $\text{pH} \geq 7$.

Для расчёта скорости процесса осаждения при электрофорезе необходимо определить какие силы действуют на частицу в коллоидном растворе. При горизонтальном расположении электродов на частицу действуют силы: F_a - сила Архимеда; F_{cm} - сила Стокса; F_T - сила тяжести; $F_{\text{Э}}$ - сила электрического притяжения. Схема изображена на рис. 3.

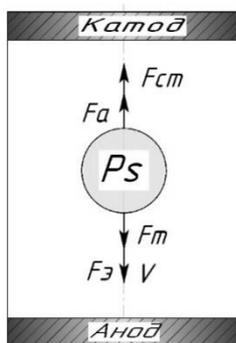


Рис.3 – Расчётная схема процесса электрофореза

Исходя из уравнения равновесия частицы:

$$F_a + F_{cm} - F_T - F_{\text{Э}} = 0 \quad (1)$$

для частиц диаметром 220 нм при напряжении 1,6 В и расстоянии между электродами 10 мм, в соответствии с выражением :

$$v = \frac{Uq_{PS}}{3dr\pi\mu\varepsilon} + \frac{d^2 g(\rho_{PS} - \rho_B)}{18\mu} \quad (2)$$

где $U = 1,6 \text{ В}$ – подаваемое напряжение; $q_{PS} = 100e$ – поверхностный заряд частицы полистирола; $d = 220 \text{ нм}$ – диаметр частицы; $r = 10 \text{ мм}$ – расстояние между электродами; $\mu = 1004 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{с}$ – динамическая вязкость воды при 20°C ; $\varepsilon = 81$ – диэлектрическая

проницаемость дистиллированной воды; $\rho_{PS} = 1090 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ – плотность полистирола [8]; $\rho_B = 998,2 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ – плотность воды при 20°C, была рассчитана скорость электрофореза – 17,6 нм/с. Расчёт носит оценочный характер. Для лучшего понимания процесса осаждения коллоидной плёнки полистирола на контактную линзу необходимо провести экспериментальное исследование.

Экспериментальное исследование процесса

Эксперименты проводились на стенде электрохимического осаждения материалов. В качестве варьируемых факторов использовались: время осаждения с диапазоном варьирования от 5 мин до 10 мин и подаваемое напряжение с диапазоном варьирования от 0,8 В до 1,6 В. Стабилизировались следующие факторы: концентрация раствора – 1%; расстояние между электродами – 10 мм; диаметр частиц карбонизированного полистирола – 220 нм; pH=7; расположение подложек – горизонтальное. Осаждение происходило на контактные линзы Acuvue Oasys, материал линз – сенофилкон А. Выходным параметром являлся коэффициент отражения R, %, который позволяет оценить сплошность полученной плёнки. Спектр снимался на спектрофотометре Izovac Epsilon SphE. Замеры происходили в 3-х точках.

По закону Брэгговской дифракции:

$$\lambda = \frac{2\sqrt{\frac{2}{3}}dn_{\text{эф}}\sin\theta}{N}, \quad (3)$$

где $d = 220 \text{ нм}$ – диаметр частицы; $n_{\text{эф}} = \sqrt{n_{PS}^2 f_{PS} + n_{\text{возд}}^2 (1 - f_{PS})} = \sqrt{1,59^2 \cdot (0,55 \cdot 0,79) + 1^2 (1 - (0,55 \cdot 0,79))} = 1,36 \cdot 1,49$ – эффективный показатель преломления материала, зависит от коэффициента преломления полистирола $n_{PS} = 1,59$, коэффициента заполнения фотоннокристаллической матрицы полистиролом $f_{PS} = 0,55 \cdot 0,79$ и коэффициента преломления материала пор – воздуха $n_{\text{возд}} = 1$; $\theta = 90^\circ$ – угол Брэгговской дифракции при нормальном падении; $N=1$ – порядок дифракции для синтетического опала, длина волны фотонной запрещенной зоны для частиц диаметром 220 нм может находиться в диапазоне 488...728 нм.

Результаты спектрофотометрического анализа представлена на рис. 4.

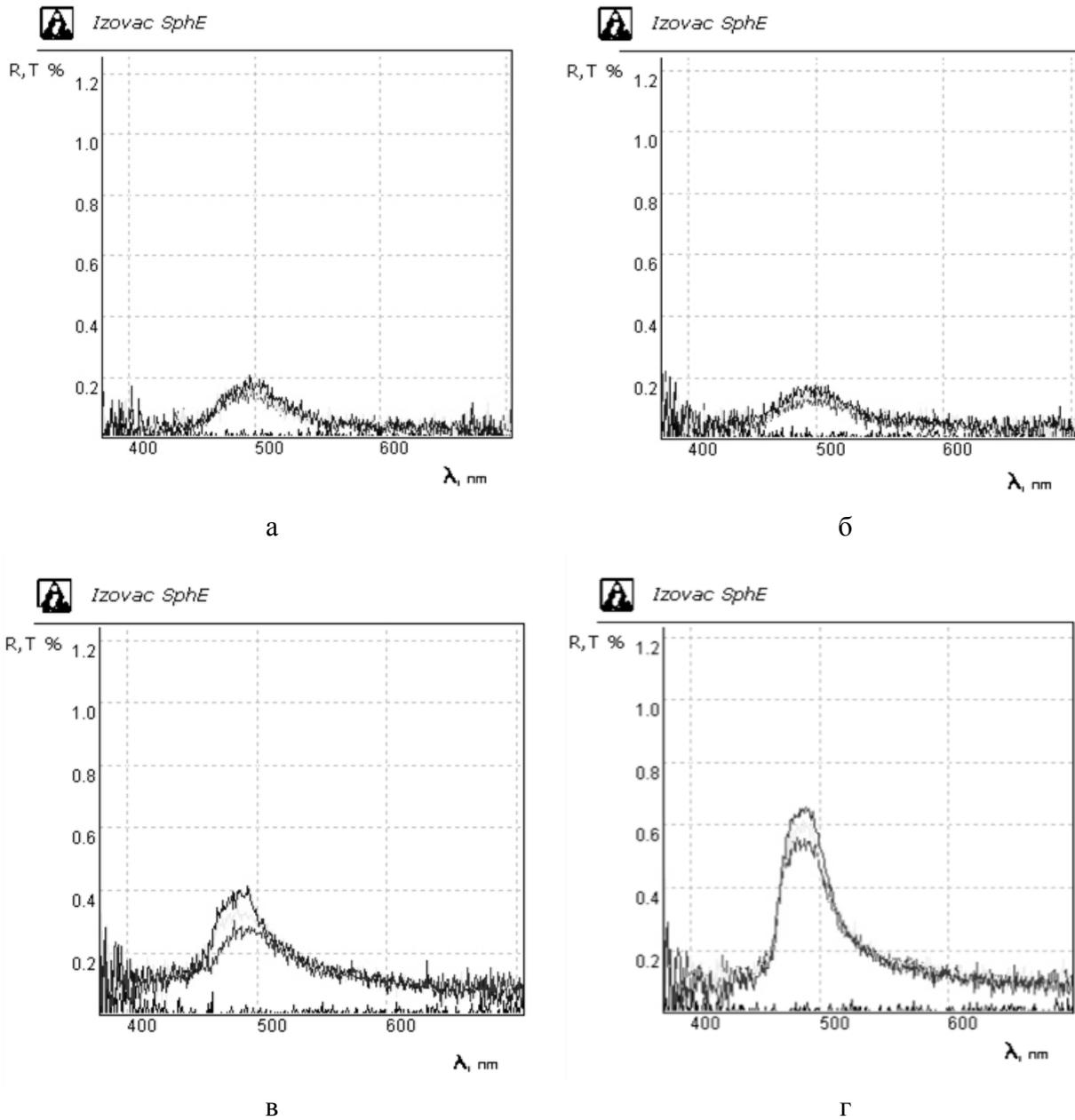


Рис.4 Спектры отражения плёнок полистирола на поверхности контактной линзы при режимах: а – напряжение 0,8 В, время нанесения 5 мин; б – напряжение 0,8 В, время нанесения 10 мин; в – напряжение 1,6 В, время нанесения 5 мин; г – напряжение 1,6 В, время нанесения 10 мин

На спектрах полученных образцов отчётливо виден пик ФЗЗ на длине волны $\lambda = 490$ нм, что соответствует теоретическим расчётам.

Результаты эксперимента и обсуждение

Анализируя полученные образцы можно сказать, что все они обладают иризацией, что говорит о периодичности структуры полученных плёнок. На спектрах (рис.4) можно наблюдать, что с увеличением подаваемого на электроды напряжения фактор времени существеннее влияет на коэффициент отражения, т.к. на рис.4а и 4б средний коэффициент отражения практически одинаков, когда на рис.4в и 4г коэффициенты отражения различны в 1,75 раз.

Результаты работы свидетельствуют о том, что предложенный метод по получению базовой матрицы полистирола на поверхности контактной линзы для дальнейшего формирования фотоннокристаллического волновода является управляемым. Полученные плёнки обладают иризацией и выраженной ФЗЗ. Однако данный процесс является не отработанным и необходима дальнейшая работа по его усовершенствованию.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Contact lens sensors in ocular diagnostics/ N. M. Farandos [and others] // Adv. Healthcare Mater. 2015, № 4, P. 792–810.
2. The fluctuation of intraocular pressure measured by a contact lens sensor in normal-tension glaucoma patients and nonglaucoma subjects / Tojo N. [and others] // J Glaucoma. 2016, №00, P. 1-6.
3. Мозер К.В. Обзор методов контроля внутриглазного давления с помощью нано- и микроструктурированных контактных линз / К.В. Мозер // Сборник материалов VIII Международная научная конференция для молодых ученых «Наноматериалы и нанотехнологии: проблемы и перспективы», 2018. С 82-85.
4. Min K. Deformable and conformal silk hydrogel inverse opal / Min K., Kim S., Kim Su. // Pnas. June 13, 2017, Vol. 114, No. 24, P. 6185–6190.
5. Ибрагимов А.Р. Исследование фотоннокристаллических свойств пленок, образованных из микросфер полистирола на вытянутых из коллоидного раствора подложках / Ибрагимов А.Р., Мозер К.В., Панфилова Е.В. // Необратимые процессы в природе и технике / сборник трудов десятой всероссийской конференции. М. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2019 - С. 77-79.
6. Дюбанов В.А., Исследование влияния электрофореза на формирование коллоидных плёнок кремнезёма / Дюбанов В.А., Езенкова Д.А., Мозер К.В. // Сборник докладов 10-й всероссийской конференции молодых учёных и специалистов «будущее машиностроения России». 2017. С 192-196.
7. Широкова И.Ю. Получение полимерных микросфер и исследование их устойчивости и специфических свойств: дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург. Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая гос.академия, 2005.
8. Photocor [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.photocor.ru/theory/zeta-potential>. – Дзета-потенциал. Двойной электрический слой. – (дата обращения: 01.05.2019).

АЛЮМОМАГНИЕВАЯ ШПИТЕЛЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ MAGNESIUM ALUMINATE FOR TRANSPARENT CERAMICS

Мостовая К.С.

Mostovaya K.S.

Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша»

Многие современные технологические узлы имеют в составе своей конструкции прозрачную оптическую керамику [1-4]. Актуальность разработки таких материалов очень велика, так как используемые сейчас стекла зачастую характеризуются узким диапазоном пропускания, ограничивающимся одной спектральной областью (например, только видимого) [5]. На сегодняшний день основой прозрачной керамики может быть как простые оксиды (например, оксид алюминия, оксид иттрия), так и сложные соединения (алюмоиттриевый

гранат, алюмомагниева шпинель) [6-8]. Среди них особое место занимает алюмомагниева шпинель (АМШ, $MgAl_2O_4$), пропускающая излучение в широком диапазоне спектра: от инфракрасного до ультрафиолетового. Благодаря высокой температуре плавления, твердости, химической стойкости и прочности, сохраняющихся при высоких температурах, АМШ является эффективным материалом для высокотемпературной техники (например, космической) [9-13].

Высокая чувствительность свойств керамики к чистоте, составу, структуре и дисперсности порошкообразных прекурсоров делает важной стадией получения прозрачной керамики синтез порошков АМШ, который должен обеспечивать получение чистых, однородных по структуре материалов при достаточно низкой температуре. Получение плотной прозрачной керамики возможно с использованием нанопорошков, состоящих из слабых агломератов или отдельных мелких монодисперсных частиц [14] с высокой степенью химической и фазовой чистоты [15].

Применение твердофазных методов получения дисперсных, активных к спеканию порошков (помол в шаровых и вибромельницах) не обеспечивает выполнение требований, предъявляемых к порошкам-прекурсорам высококачественной керамики, поэтому актуально использование низкотемпературных химических методов синтеза, а именно метод соосаждения [16,17]. Метод позволяет получать нанопорошки заданной морфологии и состава при низких температурах.

Особенностью нанопорошков является их склонность к агломерированию. Наличие агломератов препятствует нормальному уплотнению керамики, приводит к формированию пористой, дефектной структуры и снижает спекаемость материала [18].

В данной работе был отработан метод соосаждения для получения высокодисперсного особочистого порошка АМШ, заключающийся в совместном осаждении гидроксидов Al и Mg из водного раствора солей, из которых синтезируется порошок АМШ. В данной работе был разработан модифицированный метод соосаждения на основе [18], позволяющий получать слабоагломерированные нанопорошки. Метод отличается двухстадийностью отжига для синтеза нанопорошка: на первой стадии при низкой температуре происходил первичный синтез зародышей АМШ, на второй — формирование слабоагломерированных нанопорошков АМШ. Второй этап синтеза происходил в среде расплавленной инертной соли KCl, препятствующей образованию агломератов. Общий вид данной технологии можно представить схемой, проиллюстрированной на рис. 1.

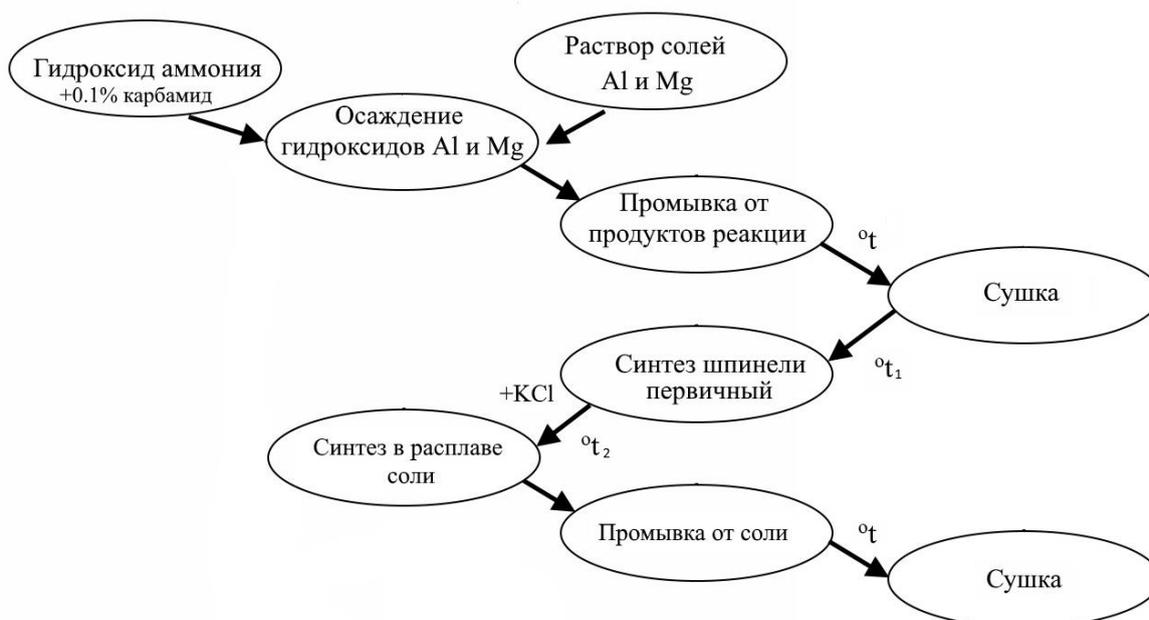


Рис.1 Схема модифицированного метода соосаждения.

Для получения алюмомagneзистой шпинели использовались высокочистые порошки (содержание основного компонента выше 99 %) водорастворимых солей алюминия и магния — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ “ч”, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ч”, дистиллированная вода, осадитель NH_4OH и добавка — 0,1% карбамид для снижения площади поверхности синтезируемых порошков [19].

Первым этапом является приготовление истинно ионного раствора солей алюминия и магния. Концентрация солей берется из расчета получения шпинели стехиометрического состава, то есть массового процентного соотношения $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 28,2:71,8$, и не превышает 40 % по массе. На этом этапе в раствор вводится карбамид. Вторым этапом технологии — осаждение гидроксидов алюминия и магния путем добавления осадителя с избытком в количестве: ионы Al и Mg: NH_4OH как 1:1,01, что необходимо для протекания реакции осаждения. pH раствора должно составлять порядка 10-11. Следующим шагом являлась отмывка полученных гидроксидов от продуктов реакции, растворенных в воде до достижения pH=8-9 с последующей сушкой. Далее осуществляется двухстадийный синтез нанопорошка АМШ, с последующей отмывкой от KCl и сушкой порошка. Для дополнительного разбиения порошка проводится ультразвуковая обработка.

Были подобраны следующие параметры синтеза: концентрация солей в воде – 40 % по массе; температура первой стадии синтеза – 600 °С, конечная температура – 900 °С; скорость нагрева в температурном интервале образования шпинели – 3 °С/мин; время выдержки при синтезе 2 ч.

Температуры синтеза определялась методом синхронного термического анализа (СТА) с помощью термо-анализатора NETZSCH STA449F 1 Jupiter путем сжигания осажденных гидроксидов Al и Mg в кислородосодержащей атмосфере. На рис. 2 приведены результаты ТГ- и ДСК-анализа (тонкая и толстая кривые соответственно). Как видно из рисунка, сначала улетает вода до 300 °С, затем начинаются процессы шпинелеобразования, продолжающиеся до температуры 600 °С. Эта значение было выбрано как температура первичного синтеза АМШ. Экзотермический пик при 900 °С соответствует кристаллизации фазы АМШ, поэтому эта температура была выбрана как температура второго этапа синтеза.

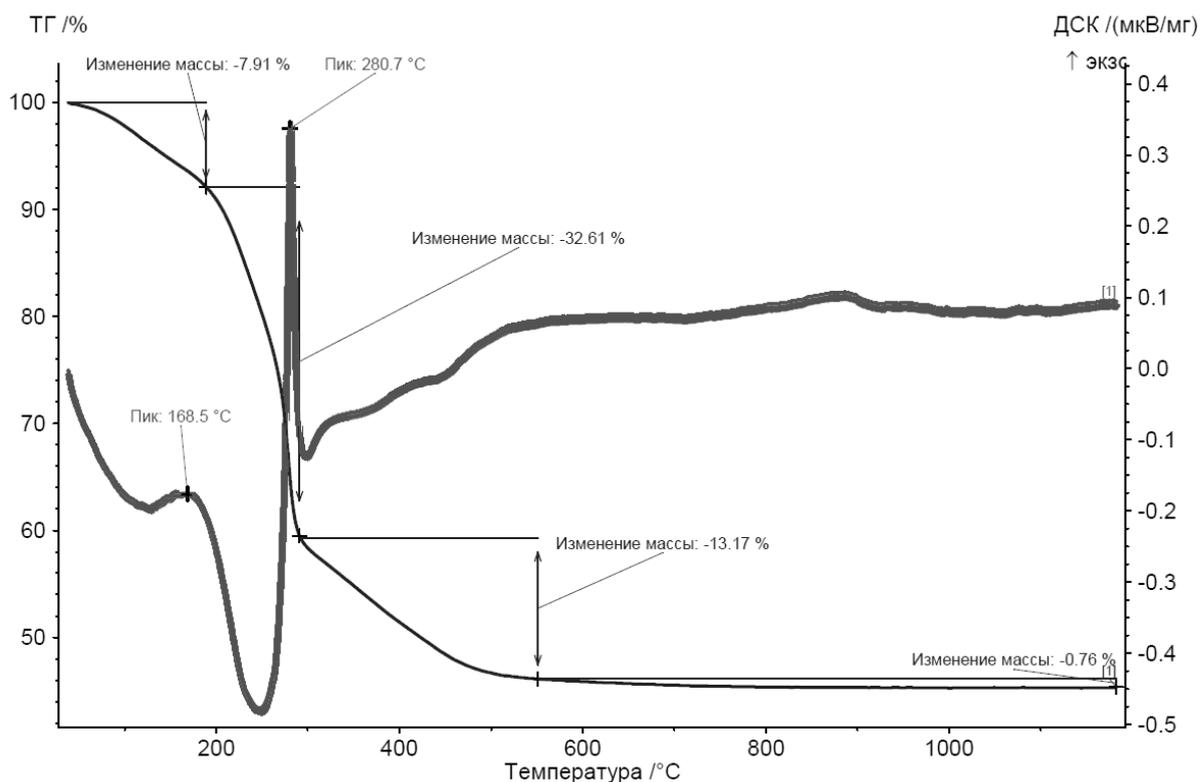


Рис.2 ТГ и ДСК кривые осажденных гидроксидов Al и Mg.

В результате синтеза образовались белые, мелкодисперсные порошки. Была измерена величина удельной площади поверхности порошка методом БЭТ, которая составила $160 \text{ м}^2/\text{г}$. Рассчитанный эквивалентный размер частиц — 10 нм

Элементный состав порошка определялся на рентгеновском спектрометре PANalytical Axios. Было установлено, что образцы нанопорошка АМШ не содержат в своем составе атомов других элементов.

Методом РФА определен фазовый состав полученного порошка шпинели. На рисунке 3 представлена дифрактограмма образца 2. Согласно проведенному анализу, низкие и широкие пики соответствуют высокодисперсному материалу. Основная фаза- шпинель. Размер ОКР составил $8\text{-}11 \text{ \AA}$.

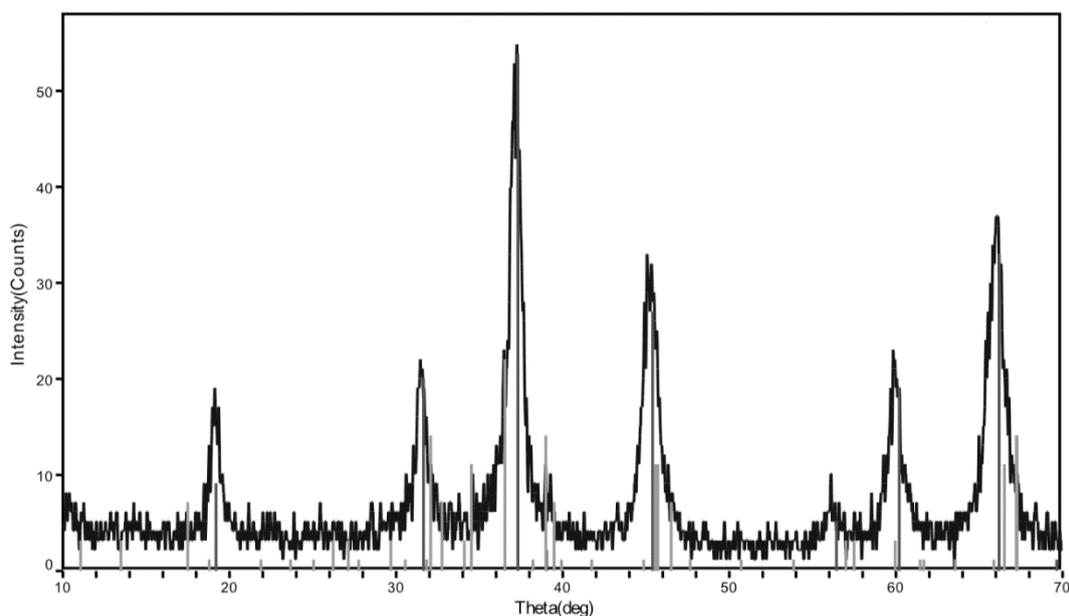


Рис.3 Дифрактограмма порошка шпинели.

Определение распределения частиц по размерам было проведено методом лазерной дифракции с использованием лазерного гранулометра Microtrac Bluewave. Был исследован порошок шпинели, обработанный после синтеза ультразвуком мощностью 500 Вт 3 минуты. Результаты измерения распределения частиц по размерам представлены на рис. 4. Средний размер частиц составляет 15 мкм. Так как по результатам измерения удельной площади поверхности и данным РФА, размер частиц составляет порядка 10 нм, то представленная гистограмма отражает размер агломератов.

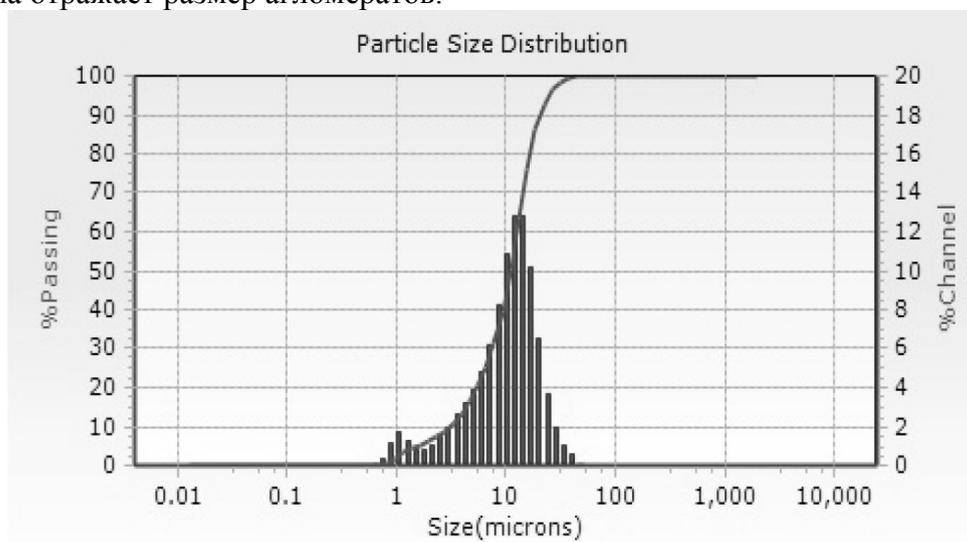


Рис.4 Гистограмма распределения частиц по размерам порошка шпинели.

Таким образом, синтезированы и исследованы образцы высокодисперсного особочистого порошка алюмомагниевого шпинели с использованием кристаллогидратов нитратов алюминия и магния модифицированным методом соосаждения. Полученные порошки слабоагломерированы с размером агломератов порядка 15 мкм, обладают высокой химической чистотой, высокой удельной площадью поверхности, составляющей 160 м²/г.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – № 78. – V.4. – P.1033–1040.
2. D. C. Harris. *Materials for Infrared Windows and Domes* // SPIE. – Bellingham. – WA. – 1999.
3. A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler. Advanced Spinel and Submicron Al₂O₃ for Transparent Armour Applications // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – №29. – V.2. – P.275–281.
4. 6. J. W. McCauley, et al. AION: A Brief History of Its Emergence and Evolution // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – №29. – V.2. P.223–236.
5. Marta Suarez, Adolfo Fernández, Ramyn Torrecillas, Jose L. Menendez. Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials // *New Emerging Techniques.* – 2012.
6. G. L. Messing and A. J. Stevenson. Toward Pore-Free Ceramics // *Science.* – 2008. – №322. – [V.5900]. – P.383–384.
7. Parimal J. Patel, Gary A. Gilde, Peter G. Dehmer, James W. McCauley. Transparent Armor // *The AMTIAC Newsletter.* – 2000.
8. Kong, L.B., Huang, Y.Z. et al. *Transparent Ceramics* // Springer International Publishing. – 2015. – 734 P.
9. D.C. Harris. *Infrared window and dome materials* // SPIE, Washington. – 1992. – P. 32.
10. Sepulveda JL, Loutfy RO, Chang SY, Ibrahim S. High performance spinel ceramics for IR windows and domes // In: Tustison RW (ed) *Window and dome technologies and materials.* – 2011. – V.12.
11. Dericioglu AF, Kagawa. Y Effect of grain boundary microcracking on the light transmittance of sintered transparent MgAl₂O₄ // *J Eur Ceram Soc.* – 2003. – №23. – P. 951–959.
12. Sutorik AC, Gilde G, Cooper C, Wright J, Hilton C. The effect of varied amounts of LiF sintering aid on the transparency of alumina rich spinel ceramic with the composition MgO-1.5 Al₂O₃ // *J Am Ceram Soc.* – 2012. – №95. – P.1807–1810.
13. Sutorik AC, Gilde G, Swab JJ, Cooper C, Gamble R, Shanholtz E. Transparent solid solution magnesium aluminate spinel polycrystalline ceramic with the alumina-rich composition MgO-1.2 Al₂O₃ // *J Am Ceram Soc.* – 2012. – №95. – P. 636–643.
14. Andreas Krell, Thomas Hutzler, Jens Klimke, Annegret Potthoff. Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – №93. – V.9. – P.2656–2666.
15. Гольева Е.В., Михайлов М.Д., Дунаев А.А., Игнатенков Б.А. Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойства прозрачной керамики MgAl₂O₄ // *Оптический журнал.* – 2016. – Т. 83. - №2. – С. 67-72.
16. D.W. Roy. *History of Spinel Development* // DARPA/ARL. – Transparent Armor Workshop. – Annapolis, MD. – 1998.
17. Файков, П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе MgO-Al₂O₃, полученных золь-гель методом: Дис. // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М. – 2007. – 165 с.
18. Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. // Санкт-Петербургский государственный университет. – С-П. – 2015. – 136 с.

19. В. А. Хуснутдинов, А. Л. Григорьев, Р. Х. Хузиахметов. Влияние карбамида на процесс осаждения гидроксида магния в системе $Mg(NO_3)_2-NH_4OH$ // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - С. 182-187.

**ВЛИЯНИЕ НА ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО
ОКСИДА ЦИНКА ЕГО ДЕКОРИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ
INFLUENCE ON CHEMOSENSORY PROPERTIES OF HIGHLY DISPERSIVE ZINC
OXIDE OF ITS DECORATION BY PLATINUM NANOPARTICLES**

Нагорнов И.А.^{1,2}, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Севастьянов В.Г.¹,
Кузнецов Н.Т.¹

Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.

¹ Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

² Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
il.nagornov.chem@gmail.com

Нанокристаллический оксид цинка (ZnO) представляет значительный интерес для разработки газовых сенсоров. Материалы на его основе - широкозонные полупроводники с проводимостью n-типа и шириной запрещенной зоны ~3,37 эВ в стандартных условиях, что позволяет обнаружить изменение электрофизических свойств оксидов в диапазоне температур от комнатной до 600°C [1]. Одним из способов увеличения проводимости оксида цинка и его хеморезистивной чувствительности является его допирование наночастицами благородных металлов, которые выполняют роль каталитических центров при осуществлении поверхностных реакций. Целью данной работы является изучение влияния декорирования наноразмерного оксида цинка наночастицами платины на газочувствительные свойства рецепторных материалов на его основе.

В данной работе синтезирован и аттестован прекурсор – ацетилацетонат цинка $[Zn(H_2O)(O_2C_5H_7)_2]$. Путём термической обработки раствора прекурсора (145°C, 6 ч) в этиленгликоле получен нанокристаллический оксид цинка. По данным рентгенофазового анализа установлено, что синтезирован гексагональный оксид цинка со структурой вюрцита (P6₃mc). Оценка средних размеров кристаллитов, проведённая по методу Ритвельда, показывает, что они лежат в нанометровом диапазоне. По данным СЭМ агломераты представляют собой сферы, собранные из эллиптических параболоидов. Полученный порошок декорирован синтезом наночастиц платины в присутствии диспергированного высокодисперсного порошка ZnO. Содержание Pt составляло 0,5, 1, 3, 5 мол.%. Полученные порошки ZnO/Pt исследованы методом РФА, СЭМ, изучено их термическое поведение в токе воздуха с помощью совмещённого ДСК-ТГА-ДТА анализатора.

С применением метода трафаретной печати синтезированные декорированные наноразмерные порошки ZnO/Pt наносились на специализированную Al₂O₃-подложку со встречно-штыревыми электродами и микронагревателем на оборотной стороне [2]: пасты наносились через шаблон на подложку, высушивались при комнатной температуре и прокаливались на воздухе при температуре 350°C в течение 1 ч. Изучена чувствительность слоев на наиболее токсичные и взрывоопасные газы-аналиты.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-20248, исследование хемосенсорных свойств рецепторных слоев на основе ZnO) и гранта Президента России (МК-2432.2018.3, разработка методов получения прекурсоров для печатных технологий высокого разрешения).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Marikutsa A. V., et al. // Rus. Ch. Bul., Int.l Edit., Vol. 66, No. 10, pp. 1728—1764, October, 2017. doi 10.1007/s11172-017-1949-7
2. Mokrushin A.S., et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. Vol. 733, No. 30, pp. 1023-1032—1764, January, 2019. doi 10.1007/s10971-019-04979-4.

О ВЛИЯНИИ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТОНКОЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПЛЕНКЕ
ON THE INFLUENCE OF EXTERNAL ELECTRIC FIELD ON A STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN A THIN FERROELECTRIC FILM

Нечаев В.Н, Шуба А.В.
 Nechaev V.N., Shuba A.V.

Россия, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (г. Воронеж), shanvit@rambler.ru

Известно, что в объемном образце фазовый переход (ФП) второго рода сопровождается непрерывным изменением структуры материала и одномоментным понижением его симметрии в точке T_C перехода [1]. При этом происходит скачкообразное изменение теплоемкости и коэффициента теплового расширения, наблюдается неограниченный максимум диэлектрической проницаемости и т.д. Приложенное сопряженное параметру порядка внешнее поле, например, электрическое в случае сегнетоэлектриков, индуцирует соответствующее изменение симметрии материала и точка ФП, как точка скачкообразного изменения симметрии, исчезает. Так как точка сингулярности термодинамических характеристик материала на температурной шкале пропадает, то они становятся гладкими функциями температуры – внешнее поле «размывает» структурный ФП [2]. Такое размытие не сохраняется в случае образцов конечных размеров и, в частности, тонких сегнетоэлектрических пленок (СЭП). Здесь ФП происходит по механизму потери устойчивости и описывается как появление нетривиальных решений у соответствующей краевой задачи на собственные значения [2,3]. Несмотря на смену механизма перехода, точка ФП T_f как точка сингулярности термодинамических характеристик при этом сохраняется, но смещается, как правило, вниз по температурной шкале [3,4]. Изменяется и механизм влияния внешнего поля на ФП, краевая задача становится неоднородной и существование нетривиальных решений будет определяться альтернативой Фредгольма [5]. В результате изменяется как температура T_f ФП – включение внешнего поля \vec{E}_{ext} приводит к ее конечному сдвигу, так и вид решения вблизи точки перехода.

Цель данной работы состоит в определении смещения температуры ФП и температурного интервала ее размытия под влиянием внешнего электрического поля в зависимости от толщины пленки и типа закрепления поляризации на ее поверхности.

Расположим тонкую СЭП толщиной l с вектором поляризации $\vec{P} = \{0, 0, P\}$ в плоскости (x, y) . Свободную энергию такой пленки вблизи точки ФП второго рода согласно теории Гинзбурга-Ландау [6] запишем в виде

$$F = \int_V \left(-\frac{\alpha}{2} \vec{P}^2 + \frac{\beta}{4} \vec{P}^4 + \frac{\kappa}{2} (\nabla P)^2 - \vec{E} \cdot \vec{P} - \vec{E}_{ext} \cdot \vec{P} \right) dV - \int_{V_\infty} \frac{\epsilon}{8\pi} \vec{E}^2 dV + \int_S \frac{\alpha_s}{2} \vec{P}^2 dS, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_0(T_C - T)$ и α_s – соответственно, коэффициенты разложения свободной и поверхностной энергий в ряд по степеням параметра порядка P вблизи точки ФП [2], T_C – температура ФП идеального кристалла; $\kappa \approx a_0^2$ – корреляционная постоянная, a_0 – параметр

кристаллической решётки; \vec{E} и \vec{E}_{ext} – соответственно векторы напряженности собственного и внешнего электрического поля; ε – вклад в диэлектрическую проницаемость (преимущественно электронный), не учитываемый с помощью параметра порядка. В первом слагаемом выражения (1) интегрирование ведется по объему V СЭП, во втором – по всему пространству, окружающему СЭП, включая и ее саму, в третьем – по поверхности S СЭП.

Варьирование (1) по поляризации P и электрическому потенциалу φ дает искомые уравнения равновесия и граничные условия к ним, определяющие ФП в тонкой СЭП.

Сопряженное поляризации \vec{P} однородное внешнее электрическое поле $\vec{E}_{ext} = h$ будем учитывать в граничных условиях, при этом слагаемое $\beta\vec{P}^3$ без ущерба точности решения задачи о ФП можно опустить. Применяя связь потенциала и напряженности электрического поля

$$E = -\frac{d\varphi}{dz},$$

и, варьируя функционал (1), получим систему уравнений относительно неизвестных функций $P(z), \varphi(z)$ в безразмерных переменных $\tilde{z} = z/a_0$, $\tilde{l} = l/a_0$, $\tilde{\alpha}_s = \alpha_s/a_0$, $\tilde{P} = P/P_0$, $\tilde{\varphi} = \varphi/(P_0 a_0)$, $\tilde{h} = h/P_0$, где P_0 – спонтанная поляризация объемного кристалла:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \tilde{P}}{d\tilde{z}^2} + \alpha \tilde{P} - \frac{d\tilde{\varphi}}{d\tilde{z}} = 0, \\ \frac{d^2 \tilde{\varphi}}{d\tilde{z}^2} - \frac{4\pi}{\varepsilon} \frac{d\tilde{P}}{d\tilde{z}} = 0, \end{cases} \quad (2)$$

Для первой ($\tilde{z} < 0$) и второй ($\tilde{z} > \tilde{l}$) областей вне пленки имеем аналогичные второму уравнению системы (2) уравнения на электрические потенциалы $\tilde{\varphi}_e^{(1)}$ и $\tilde{\varphi}_e^{(2)}$:

$$\varepsilon_e \frac{d^2 \tilde{\varphi}_e^{(i)}}{d\tilde{z}^2} = 0, \quad i = 1, 2, \quad (3)$$

где ε_e – диэлектрическая проницаемость окружения.

В дальнейшем работаем только с нормированными переменными, но тильду в обозначениях для упрощения написания будем опускать. Общие решения для уравнений (2), (3) имеют вид

$$\begin{aligned} P(z) &= C_1 \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} z + C_2 \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} z + C_3; \\ \varphi(z) &= \frac{4\pi}{\varepsilon \sqrt{\alpha_\varepsilon}} C_1 \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} z - \frac{4\pi}{\varepsilon \sqrt{\alpha_\varepsilon}} C_2 \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} z + \alpha z C_3 + C_4; \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \varphi_e^{(1)}(z) &= -hz + C_5; \\ \varphi_e^{(2)}(z) &= -hz + C_6, \end{aligned} \quad (5)$$

где $\alpha_\varepsilon = \alpha - \frac{4\pi}{\varepsilon}$. Так как электрический потенциал $\varphi(z)$ можно определять с точностью до константы, то величину C_4 можно положить равной нулю.

Граничные условия для нахождения констант интегрирования C_1, C_2, C_3, C_5, C_6 функций (4), (5) имеют вид:

$$\begin{cases} \left. \frac{dP}{dz} + \alpha_s P \right|_{z=0,l} = 0, \\ \left. \varphi \right|_{z=0} = \varphi_e^{(1)} \Big|_{z=0}, \\ \left. \varphi \right|_{z=l} = \varphi_e^{(2)} \Big|_{z=l}, \\ \left. \frac{d\varphi}{dz} - 4\pi P \right|_{z=0} = -\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon} h \Big|_{z=0}. \end{cases} \quad (6)$$

Из граничных условий (6) вытекает система линейных уравнений:

$$\begin{cases} \alpha_s C_1 - \sqrt{\alpha_\varepsilon} C_2 + \alpha_s C_3 = 0, \\ (\alpha_s \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l - \sqrt{\alpha_\varepsilon} \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l) C_1 + (\alpha_s \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l + \sqrt{\alpha_\varepsilon} \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l) C_2 + \alpha_s C_3 = 0, \\ \frac{4\pi}{\varepsilon \sqrt{\alpha_\varepsilon}} C_2 + C_5 = 0, \\ \frac{4\pi}{\varepsilon \sqrt{\alpha_\varepsilon}} \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l C_1 - \frac{4\pi}{\varepsilon \sqrt{\alpha_\varepsilon}} \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l C_2 + \alpha l C_3 - C_6 = -hl, \\ \alpha_\varepsilon C_3 = -\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon} h. \end{cases} \quad (7)$$

Равенство нулю определителя системы (7) дает трансцендентное уравнение

$$\operatorname{tg} \sqrt{\alpha_\varepsilon} l = -\frac{2\alpha_s \sqrt{\alpha_\varepsilon} l}{\alpha_s^2 - \alpha_\varepsilon} \quad (8)$$

для численного нахождения минимального ненулевого решения $\alpha_\varepsilon = \alpha_0 (T_c - T) - \frac{4\pi}{\varepsilon}$, откуда

определяется температура ФП $T = T_f$. Для нахождения температуры T_f^h ФП в поле исследуем систему (7) на совместность. Ранг ее основной матрицы равен четырем и по теореме Кронекера-Капелли все определители расширенной матрицы должны быть равны нулю. Исключив одинаковые уравнения, получим систему из четырех уравнений:

$$\begin{cases} \alpha_s \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l + \sqrt{\alpha_\varepsilon} (1 + \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l) = 0, \\ \sqrt{\alpha_\varepsilon} \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l + \alpha_s (1 - \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l) = 0, \\ \frac{4\pi \alpha_s}{\varepsilon \sqrt{\alpha_\varepsilon}} \left[\sqrt{\alpha_\varepsilon} \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l + \alpha_s (1 - \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l) \right] - \\ - \alpha l \left[(\alpha_s^2 - \alpha_\varepsilon) \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l + 2\alpha_s \sqrt{\alpha_\varepsilon} \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l \right] = 0, \\ (\alpha_s^2 - \alpha_\varepsilon) \sin \sqrt{\alpha_\varepsilon} l + 2\alpha_s \sqrt{\alpha_\varepsilon} \cos \sqrt{\alpha_\varepsilon} l = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Третье уравнение системы (9) есть линейная комбинация первого и второго, поэтому его можно опустить. Уравнение (8) для нахождения температуры T_f^h ФП совпадает с последним уравнением системы (9) и, следовательно, выполняется автоматически. В итоге (9) сводится к системе

$$\begin{cases} \sin\sqrt{\alpha_\varepsilon}l = -\frac{2\alpha_s\sqrt{\alpha_\varepsilon}}{\alpha_s^2 + \alpha_\varepsilon}, \\ \cos\sqrt{\alpha_\varepsilon}l = \frac{\alpha_s^2 - \alpha_\varepsilon}{\alpha_s^2 + \alpha_\varepsilon} \end{cases} \quad (10)$$

для нахождения температуры T_f^h . Заметим, что система (10) автоматически удовлетворяет уравнению (8). Численно решая систему уравнений (10), получим температуру T_f^h ФП в поле (рис. 1). При построении графиков использовались параметры кристалла триглицинсульфата (ТГС): $T_C=322$ К, $\alpha_0=3.92 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, $\varepsilon=30$ [7].

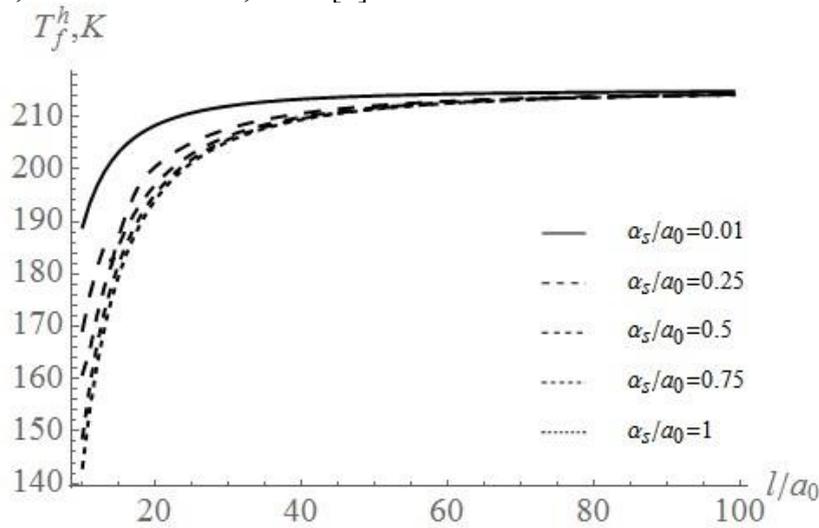


Рис.1 Зависимость температуры T_f^h ФП в электрическом поле h от толщины СЭП.

В предельном случае отсутствия закрепления поляризации на границе СЭП ($\alpha_s = 0$) получим уравнение

$$\alpha_\varepsilon \sin\sqrt{\alpha_\varepsilon}l = 0,$$

имеющее минимальный положительный корень $\alpha_\varepsilon = 0$ или $T_f^h = T_C - \frac{4\pi}{\varepsilon\alpha_0}$, т.е. температура ФП

понижается на постоянную величину $\frac{4\pi}{\varepsilon\alpha_0}$, не зависящую от толщины СЭП. В другом

предельном случае ($\alpha_s \rightarrow \infty$) система уравнений (10) принимает вид

$$\begin{cases} \sin\sqrt{\alpha_\varepsilon}l = 0, \\ \cos\sqrt{\alpha_\varepsilon}l = 1 \end{cases}$$

и имеет решение $T_f^h = T_C - \frac{4\pi}{\alpha_0} \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{\pi}{l} \right)$.

Численно решая трансцендентное уравнение (8) и, учитывая решение системы (10), получаем зависимость смещения $\Delta T = T_f - T_f^h$ температуры ФП от толщины СЭП под действием однородного электрического поля (рис. 2).

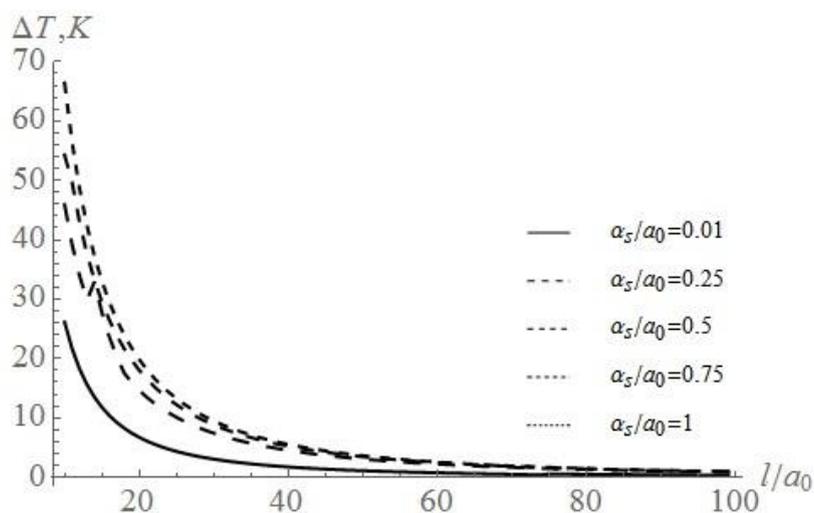


Рис.2 Зависимость смещения ΔT температуры ФП от толщины СЭП под действием электрического поля h .

Из рис. 2 видно, что с ростом параметра α_s , пропорционального степени закрепления поляризации на поверхности СЭП, и уменьшением толщины СЭП смещение ΔT температуры ФП возрастает. Это связано с ростом вкладом корреляционной и поверхностной энергий в свободную энергию (1), в результате чего системе требуется большее переохлаждение для появления полярного состояния.

Обнаруженный в работе эффект есть один из возможных путей объяснения размытия ФП в сегнеторелаксорах, вследствие наличия в них неоднородных внутренних электрических полей, обусловленных дефектной структурой [8].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Физматлит. 2002. 616 с.
2. Нечаев В.Н., Шуба А.В. О неоднородных поляризованных состояниях вблизи точки фазового перехода в тонкой сегнетоэлектрической пленке // ФТТ, 2018, том 60. Вып. 7, С. 1322–1327.
3. Nechaev V.N., Shuba A.V. Size effects in a thin ferroelastic rod // Ferroelectrics, 2016, V. 501. P. 32–38.
4. Нечаев В.Н., Шуба А.В. О Возможном механизме повышения температуры фазового перехода в композите сегнетоэлектрик–диэлектрик // ФТТ, 2014, том 56. Вып. 5, С. 949–952.
5. Петровский И.Г. Лекции по теории интегральных уравнений. М.: Наука. 1965. 128 с.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит. 2005. 656 с.
7. Смоленский Г.А., Боков ВА., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, Л.: Наука, 1971. 476 с.
8. Вахрушев С.Б., Жуков С.Г., Чернышев В.В. Особенности кристаллической структуры твердого раствора $(\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3)_{0.6}-(\text{PbTiO}_3)_{0.4}$ // ФТТ, 1999, том 41. Вып. 7, С. 1282–1285.

**МНОГОУРОВНЕВЫЙ МЕМРИСТИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА БАЗЕ
НАНОГРАНУЛИРОВАННОГО КОМПОЗИТА ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ
ПРИЛОЖЕНИЙ**
**MULTISTATE MEMRISTIVE DEVICE BASED ON NANOGANULAR COMPOSITE FOR
NEUROMORPHIC APPLICATION**

К.Э. Никируй^{1,2}, А.В. Емельянов^{1,2}, И.А. Суражевский¹, В.В. Рыльков¹, А.В. Ситников^{1,3},
В.А. Демин^{1,2}

K.E. Nikiruy, A.V. Emelyanov^{1,2}, I.A. Surazhevskiy¹, V.V. Rylkov¹, A.V. Sitnikov^{1,3},
V.A. Demin^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва,
Россия*

² *Московский физико-технический институт, 141700 Долгопрудный, Московская обл.,
Россия*

³ *Воронежский Государственный Технический Университет, 394026 Воронеж, Россия,
NikiruyKristina@gmail.com*

Мемристоривные устройства интенсивно исследуются благодаря присущим им свойствам: способности имитировать синапсы, способности к многоуровневому хранению и возможности масштабирования. Мемристоры на основе гранулированного нанокompозита (НК) $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ обладают большим количеством циклов переключения $>10^6$, $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} > 100$, временем сохранения состояния $> 10^4$ с, точностью программирования резистивного состояния более 0.5% [1]. НК пленки были синтезированы методом ионно-лучевого распыления составной мишени ($\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и LiNbO_3). Содержание металлической фазы x изменялось от ~6 до 10 ат. %. Эффект резистивного переключения в таких системах может быть объяснен образованием и разрушением проводящих нитей из-за электромиграции кислородных вакансий, контролируемых перколяционной сетью состоящей из гранул [1]. В работе была изучена возможность биоподобного обучения по правилам типа пластичности, зависящей от времени спайка (STDP). Спайковые нейроморфные сети с обучением STDP демонстрирует самоадаптивные свойства и прокладывают путь для реализации обучения без учителя [2]. В этом отношении большой интерес представляет эмуляция другой фундаментальной формы синаптической пластичности, широко наблюдаемой в биологических системах, а именно, дофамино-подобной модуляции. Такую модуляцию ранее эмулировали на элементах с четырьмя контактами [3]. В этой работе мы предлагаем другой простой способ эмуляции путем введения двух коэффициентов (K_{pre} и K_{post}) которые контролируют амплитуду пре- и постсинаптических спайков. Была экспериментально продемонстрирована дофамино-подобная STDP модуляция, аналогичная биоподобным правилам обучения [4]. Была получена постепенная модификация окон STDP и анти-STDP в колоколообразное окно обновления веса, при постепенном изменении коэффициентов K_{pre} и K_{post} . Была также продемонстрирована возможность обучения по STDP мемристора, подключенного через аналоговые нейроны на основе операционных усилителей. Полученные результаты могут быть использованы для работы будущих нейроморфных систем на основе мемристоров с ассоциативным и подкрепляющим обучением. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-79-10253).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А., Емельянов А.В., Ситников А.В., Никируй К.Э., Леванов В.А., Пресняков М.Ю., Талденков А.Н., Васильев А.Л., Черноглазов К.Ю., Веденеев А.С., Калинин Ю.Е., Грановский А.Б., Тугушев В.В., Бугаев А.С. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2018. Т. 153. № 3. С. 424–441.

2. Prezioso M., Merrikh-Bayat F., Hoskins B.D., Likharev K., Strukov D.B. // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 21331.
3. Yang Y., Chen B., Lu W.D. // Adv. Mater. 2015. Vol. 27. P. 7720–7727.
4. Gurney K.N., Humphries M.D., Redgrave P. // PLoS Biol. 2015. Vol. 13. № 1. P. e1002034.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТОРОВ НА БАЗЕ ZnO:Co
SYNTHESIS AND RESEARCH OF MEMRISTORS BASED ON ZnO: Co

Новодворский О.А, Паршина Л.С., Лотин А.А., Михалевский В.А, Храмова О.Д., Черобыло Е.А.

Novodvorsky O.A, Parshina L.S., Lotin A.A., Mikhalevsky V.A, Khramova O.D., Cherebylo E.A.

Россия, ИПЛИТ РАН - филиал Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», onov@mail.ru

В настоящее время мемристорный эффект обнаружен во многих бинарных оксидах и нитридах металлов, ведется активный поиск новых материалов [1]. Интерес к мемристорам вызван возможностью их применения в энергонезависимой памяти и нейроморфных системах. Методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) с применением масочных технологий получены тонкопленочные структуры Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/ДС/Au, где ДС – диэлектрический слой ZnO, Zn_{1-x}Co_xO, MgO, что обеспечивало проводящий и изолирующий слои мемристора. Исследованы их мемристивные свойства и рассмотрены возможные механизмы резистивного переключения. Исследовано влияние состава диэлектрического слоя и его толщины на мемристивные свойства структур. Мемристивные свойства исследовались методом циклических ВАХ. Тонкие плёнки Zn_{1-x}Co_xO_y были синтезированы с различным уровнем содержания кобальта (x = 0,10-0,45) и кислородных вакансий (y) на подложки с-сапфира из керамических мишеней, состоящих из спрессованных и отожженных смесей порошков ZnO и Co₃O₄ в необходимых пропорциях. Массивы мемристорных структур двух конфигураций формировались по схемам, представленным на рис.1а и рис.1б. В качестве металлических электродов методом ИЛО напылялись пленки золота. Нижний слой золота осаждался в двух разных режимах - в бескапельном режиме и в режиме с каплями, когда на поверхности тонкой пленки нижнего электрода осаждались наноразмерные капли золота. Для этого слой золота напылялся при комнатной температуре подложки без сепарации частиц. Наноразмерные капли золота обеспечивали устойчивые конфигурации электрического поля у нижнего электрода. В качестве рабочей области мемристора на слой золота с каплями последовательно напыляли два слоя Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO с одинаковым содержанием кобальта. Ранее нами было показано, что пленки ZnO:Co, полученные в атмосфере кислорода при давлении выше 5 мторр, демонстрируют диэлектрические свойства с удельным сопротивлением порядка 10³ Ом·см [2]. Пленки ZnO:Co, полученные в вакууме при остаточном давлении в напылительной камере ~ 5 · 10⁻⁶ торр имеют удельное сопротивление 5 · 10⁻² – 3 · 10⁻¹ Ом·см [2]. Это обеспечивается дефицитом кислорода в пленках Zn_{1-x}Co_xO_y до 10 % (0.9 < y < 1). Такие пленки имеют электронную проводимость [3].

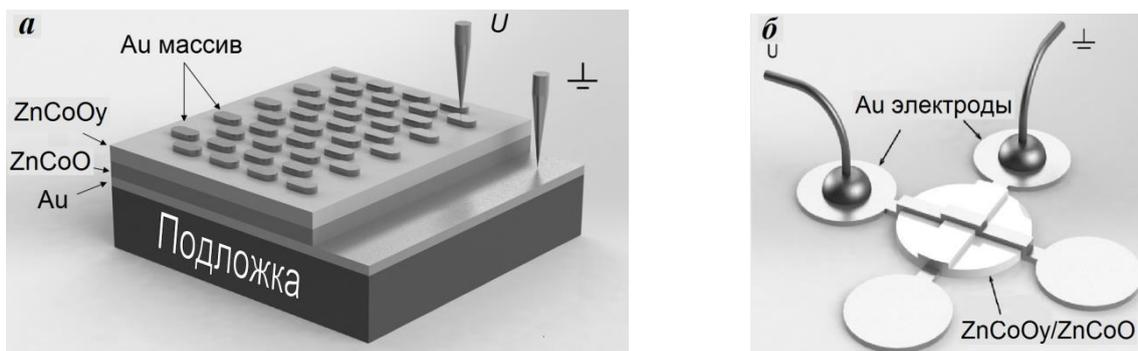


Рис.1 Конфигурации схем, по которым формировались массивы мемристорных структур.

На подложке сапфира по схеме рис.1б была сформирована мемристивная структура $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au/Al_2O_3$ с концентрацией Co 12 % в обоих слоях. Площадь мемристора составила $100 \times 100 \text{ мкм}^2$. При концентрации Co 12 % наличия нанокристаллов Co в пленках $Zn_{0,88}Co_{0,12}O_y$ обнаружено не было [4]. Золотые контакты напылялись при температуре 150 °С, а слой ZnO:Co с содержанием Co 12% при температуре 300 °С. При этом нижний высокоомный слой $Zn_{1-x}Co_xO$ напылялся в атмосфере кислорода при давлении 10 мторр. Подключение к мемристору осуществлялось при помощи пайки золотых контактов (рис.1б). Структуры были сформированы в двух вариантах – с наличием капель золота на нижнем электроде и без капель. Циклические ВАХ структур с гладким нижним золотым электродом при подаче импульсов амплитудой до 20 В представлены на рис.2.

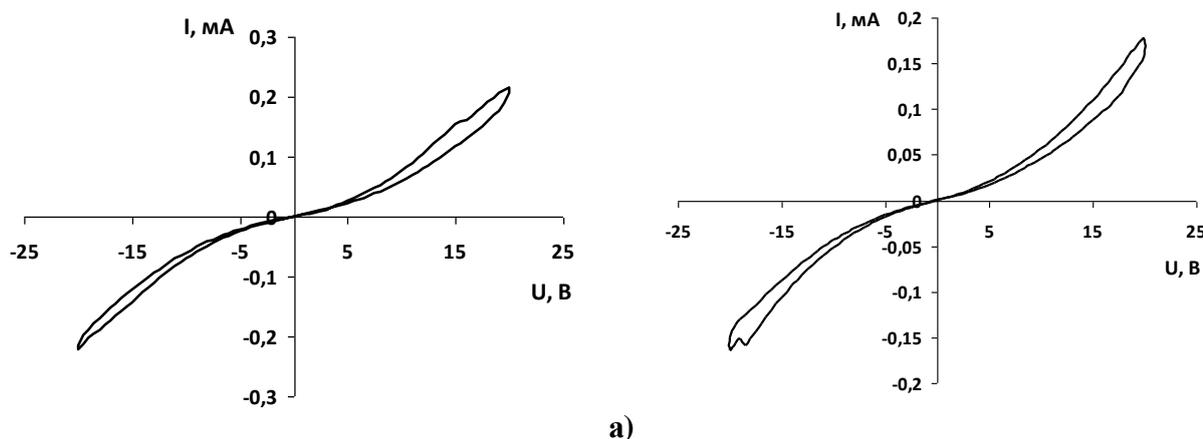


Рис.2 Циклические ВАХ структуры $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au/Al_2O_3$ с гладкими золотыми электродами а) –первый цикл, б)-пятый цикл.

Видна повторяемость циклических ВАХ. Существует гистерезис при циклическом изменении напряжения, однако отношение сопротивлений $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ составляет $15,5 \text{ МОм}/12 \text{ МОм}=1,3$ при напряжении 17 В. Циклические ВАХ структур $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au/Al_2O_3$ с каплями золота на нижнем электроде также демонстрировали высокую повторяемость. Однако при напряжении 10 В ток структуры достигал 0,9 А, что, по-видимому, вызвано шунтированием структуры каплями золота.

Были сформированы массивы мемристивных структур на базе ZnO:Co с содержанием Co 20 % на сапфире с гладким нижним золотым электродом. Нижний проводящий слой $Zn_{1-x}Co_xO_y$ с дефицитом кислорода напыляли в вакууме. Верхний изолирующий слой $Zn_{1-x}Co_xO$ напыляли поверх проводящего при давлении кислорода в напылительной камере 30 мторр. Верхние контактные площадки золота толщиной 100 нм напылялись через маску в виде

массива овальных отверстий (рис.1а). Структура демонстрирует мемристивные свойства при подаче циклического напряжения амплитудой 2 В (Рис.3).

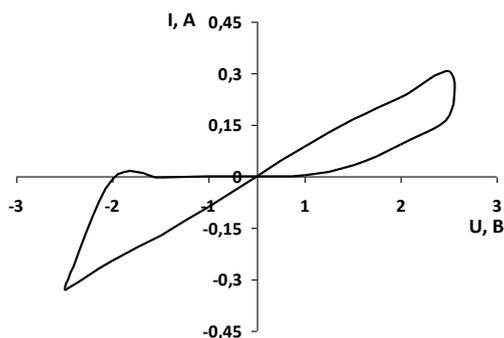


Рис.3 ВАХ первого цикла мемристора $Au/Zn_{1-x}Co_xO/Zn_{1-x}Co_xO_y/Au/Al_2O_3$ (20% Co).

Структура демонстрирует мемристивные свойства при максимальном токе мемристора 300 мА. При напряжении около 0,5 В структура из высокоомного состояния (15 кОм) переходит в низкоомное состояние с сопротивлением 16 Ом. При напряжении 2 В происходит резкий переход в более проводящее омическое состояние (6,6 Ом), которое не изменяется при снижении напряжения до -2В. При напряжении -2В происходит переход в высокоомное состояние (500 Ом), которое, однако, ниже исходного высокоомного состояния. По-видимому, по этой причине уже на четвертом цикле ВАХ практически становится линейной.

Из пленок этого же состава $ZnO:Co$ с содержанием Co 20% были сформированы массивы мемристивных структур с гладким нижним золотым электродом. Получены ВАХ структур при подаче циклического напряжения до 2 В, демонстрирующие мемристивные свойства. Результаты представлены на рис.4.

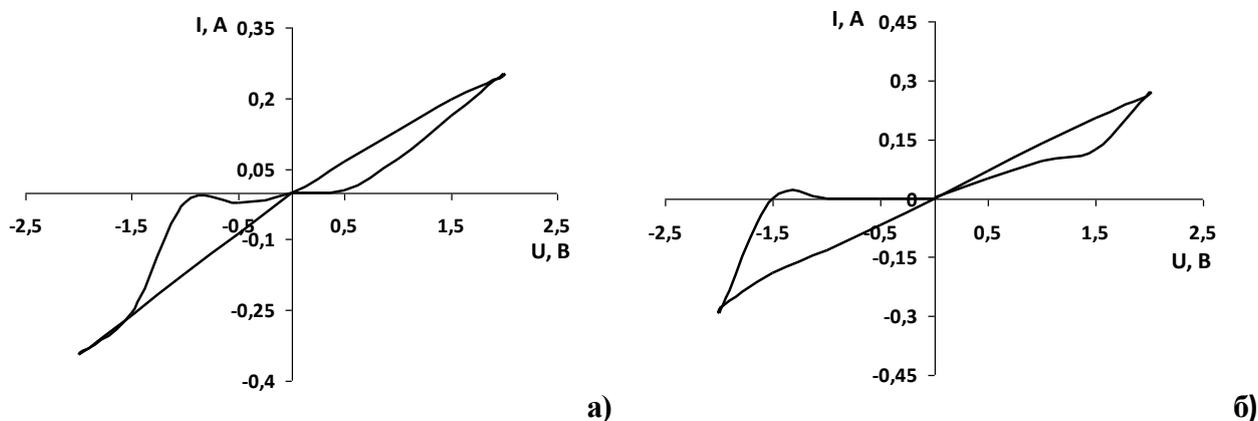


Рис.4 Циклические ВАХ мемристора (20% Co) с верхним расположением проводящего слоя $Zn_{1-x}Co_xO_y$, где а) - первый, б) - шестой циклы.

ВАХ структур демонстрируют повторяемость, несмотря на ток мемристора 250 мА.

На базе пленок $ZnO:Co$ с концентрацией Co 30% также был создан массив мемристивных структур $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au/Al_2O_3$. На подложку сапфира при комнатной температуре осаждалась пленка золота толщиной 150 нм, которая служила нижним электродом мемристора. На нижний электрод при температуре 300 °С осаждался высокоомный слой $Zn_{1-x}Co_xO$ толщиной 35 нм при давлении кислорода в напылительной камере 5 мторр. На высокоомный слой в вакууме с остаточным давлением $3 \cdot 10^{-5}$ торр

напылялся проводящий слой $Zn_{1-x}Co_xO_y$ толщиной 60 нм. На этот слой осаждался массив верхних золотых электродов с площадью каждого электрода мемристора $0,36 \text{ мм}^2$. Результаты измерения ВАХ мемристора представлены на рис. 5.

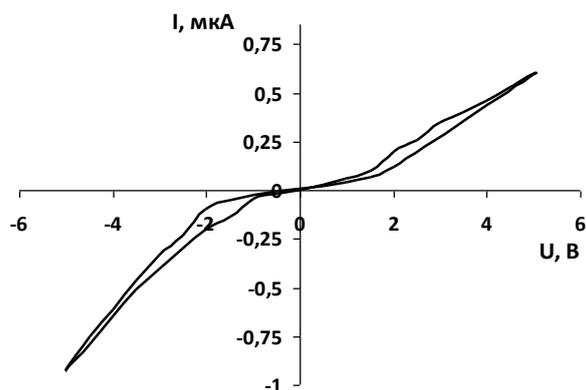


Рис.5 Циклическая ВАХ мемристора $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au/Al_2O_3$ (30 % Co).

На циклической кривой ВАХ при положительном смещении наблюдается четкий переход из высокоомного 20 МОм в более низкоомное состояние 10 МОм. Однако гистерезис переключения выражен слабо.

Структура $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au/Al_2O_3$ с содержанием Co 45 % и удельным сопротивлением проводящего слоя $Zn_{1-x}Co_xO_y$ $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, сформированная при таких же условиях, демонстрирует линейную ВАХ.

Мемристорные структуры $Au/ZnO/MgO/Au/n\text{-Si}$, в которых в качестве изолирующего слоя применялись пленки MgO, были сформированы по схеме рис.1б. Нижний слой Au, толщиной 150 нм осаждался на подложке n-кремния. На слой золота осаждался слой MgO 40 нм при давлении кислорода 20 мторр при температуре подложки 350 °С. При таких же условиях на пленку MgO осаждалась пленка ZnO толщиной 60 нм. Характерный вид ВАХ такого мемристора представлен на рис. 6.

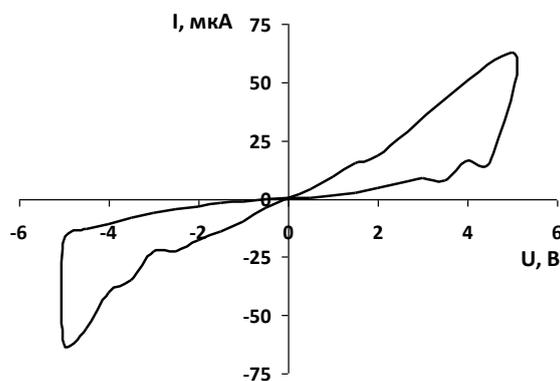


Рис.6 ВАХ мемристора $Au/ZnO/MgO/Au$ при подаче циклического напряжения амплитудой 5 В.

Видно, что структура $Au/ZnO/MgO/Au$ проявляет мемристивные свойства. Большое значение величины тока в выключенном состоянии определяется в значительной мере большой площадью мемристора.

Таким образом, продемонстрированы мемристивные свойства тонкопленочных структур $Au/Zn_{1-x}Co_xO_y/Zn_{1-x}Co_xO/Au$ на сапфировых подложках и $Au/ZnO/MgO/Au$ на кремниевых подложках с различной концентрацией кобальта в пленках и различным содержанием

кислородных вакансий. Структуры были выращены методом импульсного лазерного осаждения с применением масочных технологий и исследованы при комнатной температуре. Площадь структур составляла 0.36 или 0.01 мм². Установлено, что поведение ВАХ полученных мемристорных структур зависит как от концентрации вакансий кислорода, морфологии поверхности нижнего электрода так и от площади структуры.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «лазерного синтеза мемристивных структур», Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №16-29-05385, № 19-29-03032) в части «диагностика пленок и исследования мемристивных структур».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Новодворский О. А., Паршина Л. С., Лотин А. А. и др., Мемристоры на основе диоксидов ванадия и титана, полученные методом импульсного лазерного осаждения // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования, 2018, № 4. С. 31–37.
2. Лотин А.А., Новодворский О.А., Рыльков В.В. и др., Свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$, полученных методом импульсного лазерного осаждения с использованием скоростной сепарации осаждаемых частиц // ФТП, 2014, том 48. № 4. С. 556-563.
3. Liu Q., Yuan C.L., Gan C.L. et al., Defect-induced ferromagnetism on pulsed laser ablated $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ diluted magnetic semiconducting thin films // J. Appl. Phys., 2011, Vol. 110. P. 033907.
4. Kuz'mina A.S., Lotin A.A., Novodvorsky O.A. et al., Magnetism and magneto-optics features of $Zn_{1-x}Co_xO_y$ thin films grown by pulsed laser deposition // Mater. Chem. and Phys., 2017, Vol. 198. P. 291-296.

МЕХАНИЗМЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО СИНТЕЗА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ФЛИСА И ОЦЕНКА ИХ ПРИМЕНИМОСТИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ БИОМЕДИЦИНЫ MECHANISMS OF BACTERIAL SYNTHESIS OF NEW MATERIALS BASED ON CELLULOSE FLEECE AND EVALUATION OF THEIR APPLICABILITY FOR BIOMEDICINE

Омарова В., Савушкин А.И.

Omarova V., Savushkin A. I.

Россия, ПетрГУ «Медицинский институт», 2 курс, vafa.omarova@inbox.ru

Россия, директор МИП ПетрГУ «Микробиом» fagafon@yandex.ru

Среди достижений биотехнологической отрасли в настоящее время большое внимание уделяется получению биополимеров микробного происхождения, к которым относятся и бактериальная целлюлоза. Основными продуцентами являются представители родов *Agrobacterium*, *Achromobacter*, *Azotobacter*, *Alcaligenes*, *Aerobacter*, *Rhizobium*, *Pseudomonas*, а также генно-инженерные штаммы *Escherichia coli* и *Salmonella typhimurium*. Перечисленные микроорганизмы способны синтезировать целлюлозу, которая не содержит лигнина, смол, жиров и восков, удерживает влагу в соотношении 309 г H₂O на 1 г сухого веса; выдерживает температуру от 150 до 275° С, может достигать степени кристалличности до 80%; волокна целлюлозы бактериального происхождения имеют длину около 100 мкм и диаметр – 100 нм и могут беспорядочно укладываться в виде микрофибрилл. В естественном состоянии бактериальная наноцеллюлоза (BNC) представляет гидрогель, образованный остатками D-

глюкозы или декстрозы, соединенными $\beta(1-4)$ –гликозидной связью. Благодаря линейной структуре гомополимер декстрозы имеет ряд уникальных свойств, а именно, способность модифицироваться, гидрофильность и биосовместимость.

Известно три основных способа получения BNC с использованием микроорганизмов: 1. статическое культивирование, сопровождающееся образованием био пленки (Kuo et al. 2015); 2. динамическое культивирование при котором в культуральной среде целлюлоза накапливается в виде неправильных гранул или взвешенных волокон (Krystynowicz и др. 2002; Czaja и др. 2004); 3. матричный синтез, часто используемый для получения трубок, применяемых в производстве сосудистых имплантатов. Выбор между способами синтеза бактериальной целлюлозы зависит от окончательного применения BNC и определяется морфологическими, физическими и механическими свойствами полимера. Например, целлюлоза, полученная при динамическом культивировании, имеет более низкие показатели механической прочности и полезного выхода целевого продукта, по сравнению со статическим культивированием. Кроме того, продуценты во время динамического культивирования с высокой вероятностью подвержены мутагенезу.

С целью оптимизации технологии HefCel и обеспечения микробиологической безопасности продукта в отношении посторонней микрофлоры выполнена серия экспериментов по модификации питательной среды для продуцентов на основе D-глюкозы, пептона, агара, набора солей и факторов роста. Для реализации цели выдвинуты следующие задачи: 1. изучить химические свойства и особенности наноразмерных форм целлюлозы, 2. описать процесс биосинтеза BNC, 3. получить гидрогель BNC на модифицированной питательной среде, 4. Рассмотреть перспективы использования BNC в медицине.

В качестве посевного материала использованы бактерии рода *Gluconacetobacter*, выделенные из объектов окружающей среды. Представители рода относятся к ацидофилам с высоким уровнем адаптации к низким значениям pH за счет способности регулировать уровень активной кислотности в процессе жизнедеятельности, кроме того, они отличаются фагорезистентностью и неприхотливостью к составу питательных субстратов. Представители рода: *Gluconacetobacter xylinus*, *Gluconacetobacter hansenii*, *Gluconacetobacter kombuchae*, *Gluconacetobacter intermedius* относятся к семейству *Acetobacteriaceae* и синтезируют кроме бактериальной целлюлозы, олигомер глюкуроновой кислоты. Из всех перечисленных видов *G. xylinus* является основным микробным продуцентом BNC, а также модельным объектом для изучения механизмов биосинтеза целлюлозы у бактерий [Keshk, 2014]. Но при культивировании могут образовываться мутанты Cel, поэтому проведена модификация питательной среды и изменен состав. Новая питательная среда включала в себя: 2% сахарозы, 0,5% нитрата калия, 0,4% гидрофосфата натрия, 0,04% сульфата магния, 0,8% хлорида кальция, pH 5,0, 25 °C.

При подборе питательной среды для продуцентов BNC учитывалась потребность *Gluconacetobacter* в источниках азота, углерода, макро- и микроэлементов таких, как соли фосфора, серы, калия и магния [Krystynowicz et al., 2002; Chawla et al., 2009]. В качестве источника азота использовался пептон и агароза, а в качестве источника углерода – D-глюкоза. Также учитывалось, что для *Gluconacetobacter*, как и для других продуцентов BNC характерно субстратное ингибирование, преодолеть которое возможно благодаря оптимальному подбору концентрации ингредиентов в питательной среде. Поэтому концентрация субстрата для продуцента подбиралась экспериментально для достижения максимального выхода BNC и снижения до минимума концентрации побочных продуктов биосинтеза. Культивирование выполнялось в статических условиях на жидкой питательной среде (рис. 1 а, б, в, г). По истечении первых суток эксперимента на питательной среде не было замечено признаков культурального роста (рис. 1 а). Через 48 часов поверхность питательной среды покрывалась культурой *Gluconacetobacter* с образованием отчетливых зон активного накопления

бактериальной целлюлозы (рис. 1 б). К 5 суткам культивирования *Gluconacetobacter* во всех вариантах опыта сформировался гидрогель с плотной структурой фибрилл (рис. 1 с, d).

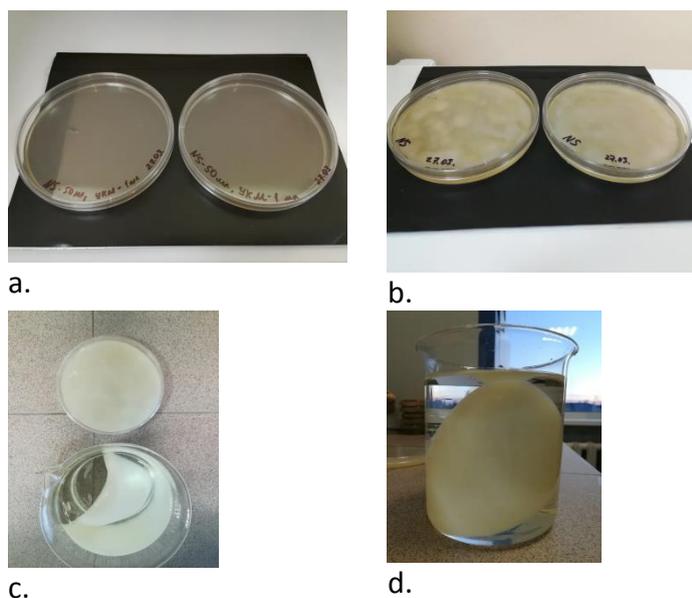


Рис.1 Образование гидрогеля в условиях статического культивирования *Gluconacetobacter*.

Средний диаметр целлюлозного матрикса составил $110,8 \pm 0,3$ мм при толщине $9 \pm 0,1$ мм и весе $0,27 \pm 0,6$ г/л. Подобный результат биосинтеза бактериальной целлюлозы превышает активность известного штамма *G. xylinus* (CH001) [Huang et al., 2016], дающего 0,66 г/л целлюлозы за 5 суток при температуре культивирования продуцента 28°C , однако, не достигает максимального уровня продукции, описанного для штамма *G. xylinus* (BCRC 12334) [Wu and Liu, 2012] – 10, 22 г/л целлюлозы за 168 часов при 30°C . Оптимизировать технологию высококонсистентного ферментативного получения волокон бактериальной целлюлозы для получения большей массы целлюлозы при сокращении длительности процесса возможно за счет использования в питательной среде субстратов, богатых органическими кислотами, а также модификации природных гидролизатов, в т.ч. ультразвуком, для снижения высоких концентраций сахаров в субстрате, препятствующих производству BNC из-за уменьшения количества кислорода в питательной среде.

Перспективные биоматериалы на основе бактериальной целлюлозы успешно применяются при регенерации тканей и в виде сосудистых трансплантатов и каркасов для тканевой инженерии *in vitro* и *in vivo* [Czaja et al. 2007; de Azeredo 2013; Оливейра Баруд и соавт. 2015; Мартинес-Санс и соавт. 2016]. Экспериментально доказано, что бактериальная целлюлоза может сорбировать антибактериальные препараты, наноразмерное серебро и пчелиный воск и обладает необходимыми свойствами для разработки противомикробных покрытий в медицине. В реконструктивно – восстановительной медицине биокомпозитов BNC с коллагеном могут быть использованы в виде имплантатов хряща. Доказано, что такие импланты контролируют в организме образование цитокинов и активных форм кислорода, защищая организм от образования очагов воспаления; примеры биоактивных имплантатов: перегородка носа, ушей, межпозвоночные диски. Гидрогели BNC могут быть использованы при лечении ожоговых больных. Так как они не вызывают повреждений, то есть являются атравматическими и легко (безболезненно) удаляются по сравнению с бинтами и плотно прилегают к ранам со сложным рельефом.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Chawla, P. R., Bajaj, I. B., Survase, S.A., Singhal, R.S. Microb Cellul: Fermentative Prod., 2009, № 47. – P. 107–124.
2. Czaja, W., Romanovicz, D., Brown, R. Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture // Cellulose, 2004, № 11. – P. 403–411.
3. de Azeredo, HMC. Antimicrobial nanostructures in food packaging // Trends Food Sci Technol, 2013, № 30. – P. 56–69.
4. Huang, C., Guo, H-J., Xiong, L., Wang, B., Shi, S-L., Chen, X-F., Lin, X-Q., Wang, C., Luo, J., Chen, X-D. Using wastewater after lipid fermentation as substrate for bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus* // Carbohydr. Polym. 2016, № 136, – P.198–202. doi:10.1016/j.carbpol.2015.09.043.
5. Keshk, S. M. Bacterial cellulose production and its industrial applications // J. Bioprocess Biotech, 2014, № 4. – P. 150 – 162.
6. Krystynowicz, A., Czaja, W., Wiktorowska-Jeziarska, A., Gonçaves-Miśkiewicz, M., Turkiewicz, M., Bielecki, S. Factors affecting the yield and properties of bacterial cellulose // J. Ind Microbiol. Biotechnol. 2002, № 29. – P. 189–195. doi:10.1038/sj.jim.7000303
7. Oliveira, Barud H. G., Barud, Hda S., Cavicchioli, M. Preparation and characterization of a bacterial cellulose/silk fibroin sponge scaffold for tissue regeneration // Carbohydr. Polym., 2015, № 128. – P. 41–51.
8. Wu, J-M., Liu, R-H. Thin stillage supplementation greatly enhances bacterial cellulose production by *Gluconacetobacter xylinus*// Carbohydr Polym. 2012, № 90, – P. 116–121. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.003.

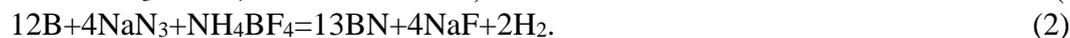
ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНОГО КОМПОЗИТА Al-BN-TiC НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА НИТРИДА БОРА МАРКИ СВС-AZ OBTAINING A HYBRID COMPOSITE AL-BN-TiC BASED NANOPOWDER BORON NITRIDE ON BRAND SHS-AZ

Остроухов Д.В, Титова Ю.В
Ostroukhov D.V., Titova Y.V

Россия, Самарский государственный технический университет, e-mail 25ostroukhov.d@mail

Применение конструкционных материалов с высокой удельной прочностью в машиностроении и аэрокосмической индустрии позволит существенно снизить вес конструкций, что, в конечном итоге, обеспечит существенную экономию энергии. Одним из подходов к созданию легких высокопрочных алюмоматричных композиционных материалов является использование наночастиц BN в качестве упрочняющей добавки.[1,2] Нитрид бора обладает уникальными физико-химическими и механическими свойствами, а так же является подходящим материалом для использования в качестве армирующей добавок в дискретно-армированных металломатричных композиционных материалов на основе алюминия. Преимуществами алюминиевых сплавов в качестве матриц МКМ являются высокие показатели теплопроводности и теплоемкости, высокие технологические свойства, хорошие литейные свойства, хорошая обрабатываемость резанием, совместимость с дискретными наполнителями [3].

Для получения нанопорошка нитрида бора были выбраны следующие реакции:



Для получения алюмоматричного композита, армированного наночастицами нитрида бора, была использована вспомогательная реакция СВС карбида титана $Ti+C=TiC$. Шихта ($Ti+C$) с добавлением различного содержания нанопорошка BN вводилась в расплав алюминия А7. Был подготовлен состав, в котором массовая доля BN составила 25%. Эту смесь вводили в расплав двумя способами:

- 1) смесь насыпной плотности заворачивали в алюминиевую фольгу;
 - 2) смесь прессовали в пресс-форме диаметром 23 мм до относительной плотности 0,5.
- В результате проведенной работы был получен нанокompозит Al-25%BN-20TiC.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Фаерштейн, К.Л. Синтез наноструктур BN и их применение для получения легких металлических матриц на основе Al. [Текст]: дис... на соискание ученой степени, канд.тех.наук (05.16.09) / Фаерштейн Константин Леонидович - Москва: МИСиС, 2016.-137 с.
2. Луц, А.Р. Алюминиевые композиционные сплавы-сплавы будущего. [Текст]: учебное пособие / Луц, А.Р., Галочкина И. А. - Самара: СамГТУ, 2013.-82 с.
3. Проф. д.т.н Чернышова Т, . Алюмоматричные композиционные материалы антифрикционного назначения [Электронный ресурс] / Проф. д.т.н Чернышова Т, Кобелева Л, Болотова Л, Панфилов А. // - Режим доступа: <http://mech-ing.com/journal/papers/50.pdf>.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК



MANUFACTURING AND STRUCTURE OF $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ HETEROEPITAXIAL FILMS

Павленко А.В.^{1,2}, Стрюков Д.В.¹
Pavlenko A.V., Stryukov D.V.

¹ Россия, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, tolik_260686@mail.ru

² Россия, Южный федеральный университет, tolik_260686@mail.ru

Твердые растворы $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN_x) являются типичными представителями одноосных сегнетоэлектриков-релаксоров и характеризуются высокими нелинейно-оптическими и пироэлектрическими коэффициентами, что делает их перспективными для оптоэлектроники и различных пьезоэлектрических приложений [1]. В данной работе приведены результаты исследования структуры тонких пленок $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$, выращенных на монокристаллических подложках оксида магния ориентации 001 методом RF-напыление в атмосфере кислорода на установке «Плазма-50-СЭ» (начальная температура синтеза - 400 °С, давления кислорода - 0.5 Торр).

Рентгенофазовый анализ, структурное совершенство пленок, параметры элементарной ячейки устанавливались рентгенографированием на модернизированном дифрактометре "ДРОН-4-07" методом $\theta/2\theta$ ($CuK\alpha$ - излучение) (ЦКП ЮНЦ РАН).

На рентгенограмме θ - 2θ сканирования гетероструктуры $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6/MgO(001)$ (рис. 1) присутствовали только отражения, соответствующие SBN_x и подложке MgO, что говорит об отсутствии примесных фаз в пленке.

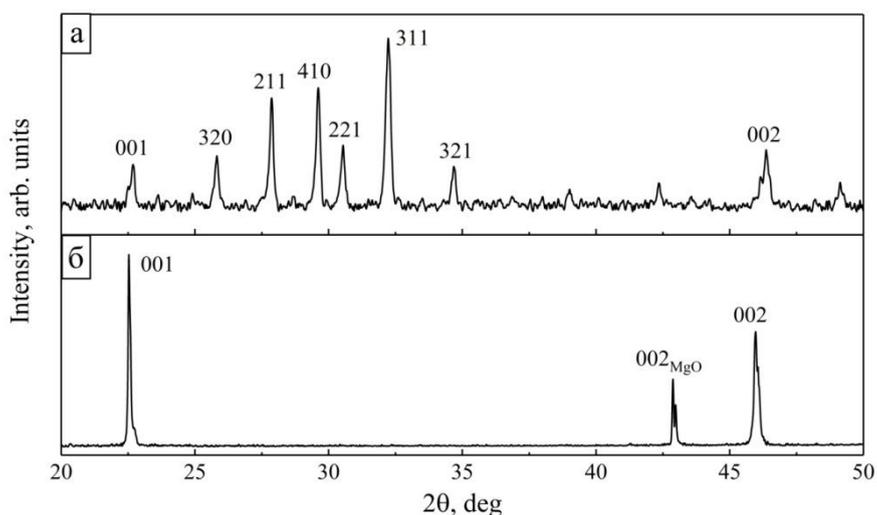


Рис.1 θ -2 θ рентгенограммы для керамики $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ (a) и гетероструктуры $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6/MgO$ (б).

При ϕ -сканировании (221) отражения пленки и (113) отражения подложки MgO (рис 2a) было установлено, что пленка $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ выращена гетероэпитаксиально. Фиксирование на рентгенограмме 8 отражений свидетельствует о наличие в пленке $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ двух видов ориентационных доменов. При сравнении положения линий для (221) отражений пленки $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ и (113) отражений подложки оксида магния, видно, что кристаллографические оси [110] двух ориентационных доменов $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ развернуты относительно оси [110] подложки оксида магния на углы $\pm 18.4^\circ$, а оси [001] подложки и ориентационных доменов со направлены, соответственно.

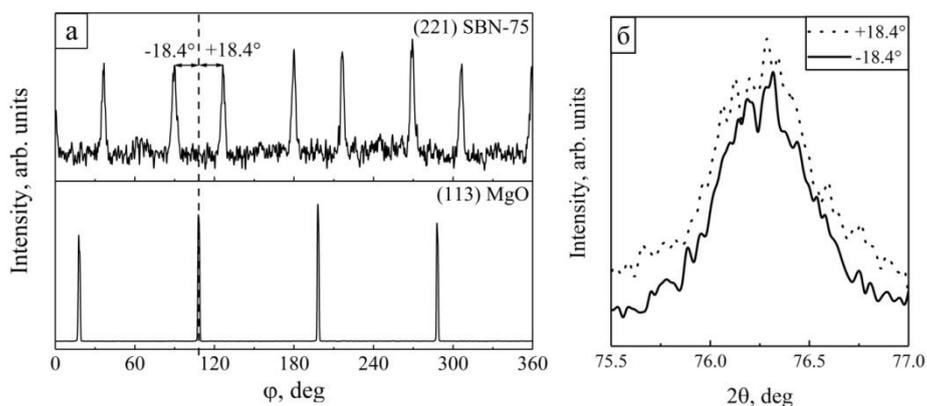


Рис.2 (a) ϕ -сканы отражений (221) пленки и (113) подложки; (б) θ -2 θ рентгенограммы отражений (313) для двух ориентационных доменов $+18.4^\circ$ и -18.4° .

Формирование при синтезе в тонких гетероэпитаксиальных пленках ниобатов бария-стронция различных ориентационных доменов, выращенных на различных подложках, в том числе MgO(001), отмечается в большинстве работ, и обуславливается спецификой их согласования с материалом подложки [2]. Однако, в рамках используемой нами технологии синтеза пленок $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ их реальная структура характеризуется наличием ориентационных доменов с поворотом только на $\pm 18.4^\circ$ относительно осей подложки. При сопоставлении изображений микроснимков скола и поверхности гетероструктур $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6/MgO(001)$ различной толщины установлено, что по мере увеличения толщины пленки шероховатость поверхности пленки нарастает, при этом объём пленки остается однородным. Это, совместно с результатами рентгенодифракционного анализа, свидетельствует в пользу того, что исследуемые пленки $Ba_{0.25}Sr_{0.75}Nb_2O_6$ были выращены по

механизму Вольмера-Вебера [3]. При данном механизме роста плёнка начинает свое образование трёхмерными зародышами на поверхности подложки (001) MgO, которые в дальнейшем срастаются в процессе роста.

Параметры элементарной ячейки пленки $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$, полученные в тетрагональном приближении, составили $a_f = 12.49 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c_f = 3.948 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Для обоих ориентационных доменов, как видно из рис. 4б, параметры элементарных ячеек не отличались. Величина деформаций элементарной ячейки в пленке в плоскости сопряжения с подложкой составила $\epsilon_{11} = (a_f - a_c)/a_c = 0.006$, а в перпендикулярном направлении – $\epsilon_{33} = (c_f - c_c)/c_c = 0.01$, где a_f и c_f – параметры элементарной ячейки пленки, a_c и c_c – параметры элементарной ячейки объемного образца (керамики).

Таким образом, в пленке $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_6$ присутствуют значительные для структуры ТВБ деформация элементарной ячейки, что может привести к существенному изменению её электрофизических и оптических свойств, а также к сдвигу температур СЭ фазовых переходов в сравнении с объемными образцами.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ № МК-4100.2018.2.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Кузьминов Ю.С. – М.: изд-во Наука, 1982 – 400 с.
2. Willmott P. R., Herger R., Patterson B. D., Windiks R. 2005. Experimental and theoretical study of the strong dependence of the microstructural properties of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ thin films as a function of their composition / P. R. Willmott, R. Herger, B.D. Patterson, R. Windiks // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 71. – P. 144114.
3. Мухортов, В.М. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение / В.М. Мухортов, Ю.И. Юзюк – Ростов н/Д.: изд-во ЮНЦ РАН, 2008. – 224 с.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛОВ

SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF LUMINESCENT METAL NANOCCLUSERS

Панфёров В.Г., Панфёрова Н.А., Сафенкова И.В., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.

Panferov V.G., Panferova N.A., Safenkova I.V., Zherdev A.V., Dzantiev B.B.

*Россия, Институт биохимии им. А.Н. Баха, Федеральный исследовательский центр
«Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, panferov-vg@mail.ru*

Нанокластеры металлов – объекты, состоящие из нескольких десятков или сотен атомов. Уникальной характеристикой нанокластеров являются их флуоресцентные свойства. Нанокластеры металлов нашли широкое применение в биоаналитических системах [1,2], для биоимиджинга [3,4] и катализа [5,6]. Люминесцентные нанокластеры – перспективный класс маркеров для иммуноанализа [2]. Целью данной работы являлся синтез нанокластеров металлов, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином (БСА) и восстановленным глутатионом. Молекулы-стабилизаторы необходимы для дальнейшей функционализации нанокластеров биорецепторными молекулами, позволяющей использовать полученные конъюгаты в аналитических системах. Исследование включало синтез золотых и серебряных нанокластеров, определение размеров частиц и их флуоресцентных свойств.

Синтез нанокластеров золота, стабилизированных БСА, проводили по модифицированному протоколу [7]. Смешивали равные объемы (5 мл) растворов тетрахлораурата (10 мМ) и бычьего сывороточного альбумина (50, 30, 10 мг/мл). Смесь

выдерживали 2 мин при интенсивном перемешивании, добавляли 50 мкл 1 М NaOH и инкубировали 24 ч при 37° при постоянном перемешивании. Для синтеза глутатионстабилизированных нанокластеров золота использовали модифицированный протокол [8], смешивая 9 мл 3 мМ глутатиона с 1 мл 20 мМ тетрахлораурата и инкубируя 48 ч при 70 °С.

Для синтеза нанокластеров серебра, стабилизированных БСА, смешивали 50 мкл раствора лактата серебра (50, 100, 200 или 300 мМ) с 1 мл БСА (2, 3, 5, 10, 30, 50 или 80 мг/мл) и выдерживали 10 мин при постоянном перемешивании. Далее добавляли 30 мкл 1 М гидроксида натрия и инкубировали 24 ч при постоянном перемешивании.

Размеры частиц характеризовали методами динамического лазерного светорассеяния с использованием анализатора наночастиц Zetasizer Nano ZSP («Malvern Instruments», Великобритания) и просвечивающей электронной микроскопии с использованием микроскопа JEM CX-100 («Jeol», Япония).

Спектры флуоресценции получали с помощью спектрофлуориметра RF-6000 («Shimadzu», Япония) в режиме 3D Spectrum, ширина щели составляла 5 нм, возбуждение и регистрацию излучения проводили в диапазоне от 300 до 800 нм.

Проведена размерная характеристика полученных нанокластеров. Пример микрофотографии нанокластеров представлен на рис. 1, а кривые распределения частиц по интенсивности рассеяния света даны на рис. 2. Установленные размерные характеристики нанокластеров суммированы в табл. 1, второй столбец.

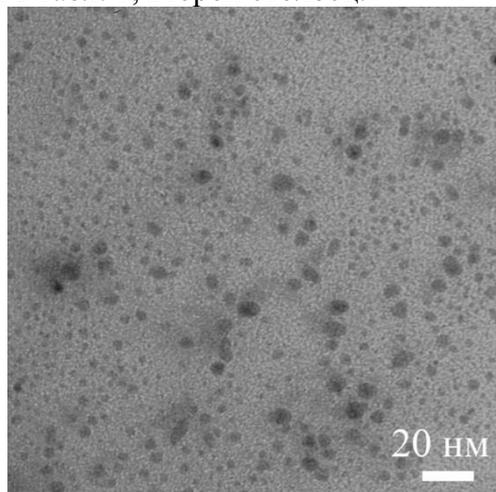


Рис.1 Микрофотография нанокластеров Au-Глу.

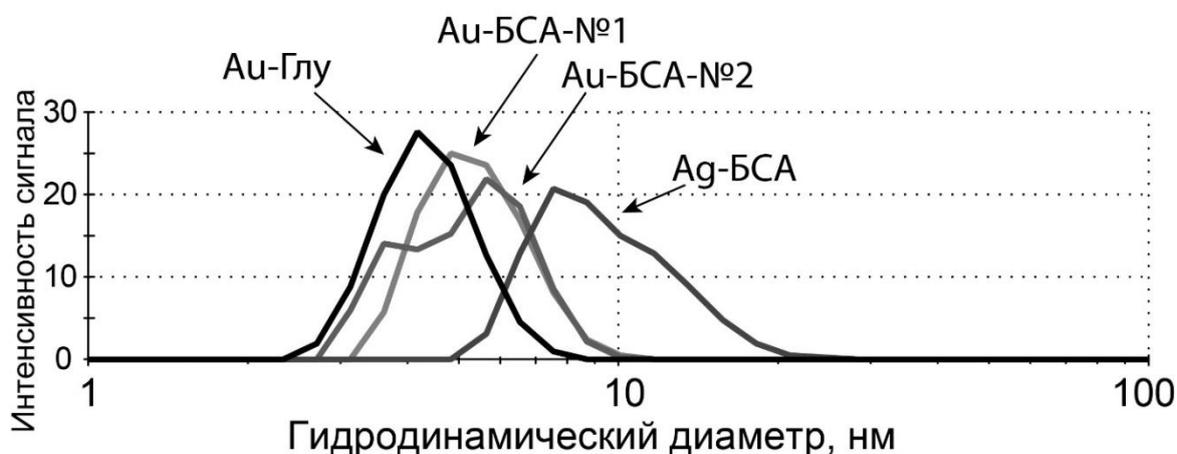


Рис.2 Гидродинамические диаметры нанокластеров.

Таблица 1. Характеристики синтезированных нанокластеров

Нанокластеры	Гидродинамический диаметр, нм	Диапазон длин волн поглощения, нм	Диапазон длин волн испускания, нм
Au-БСА №1	6,5±1,4	450-550	650-720
Au-БСА №2	7,4±1,4	480-520	650-700
Au-Глу	5,1±1,0	380-450	550-680
Ag-БСА	8,2±4,2	450-550	620-740

Проведена спектральная характеристика полученных нанокластеров. Пример 3D спектра представлен на рис. 3, спектральные характеристики нанокластеров суммированы в табл. 1 (третий и четвертый столбцы). Люминесценция наблюдалась для золотых нанокластеров, стабилизированных БСА (концентрация БСА при синтезе 50 и 30 мг/мл для Au-БСА №1 и Au-БСА-№2, соответственно) и глутатионом (Au-Глу). Золотые нанокластеры характеризуются высокой стабильностью люминесценции – ее интенсивность не меняется при хранении в течение 3 месяцев. Свечение серебряных нанокластеров гораздо менее стабильно. Только препарат Ag-БСА, полученный при использовании 200 мМ лактата серебра и 80 мг/мл БСА, сохранял люминесцентные свойства более 5 дней.

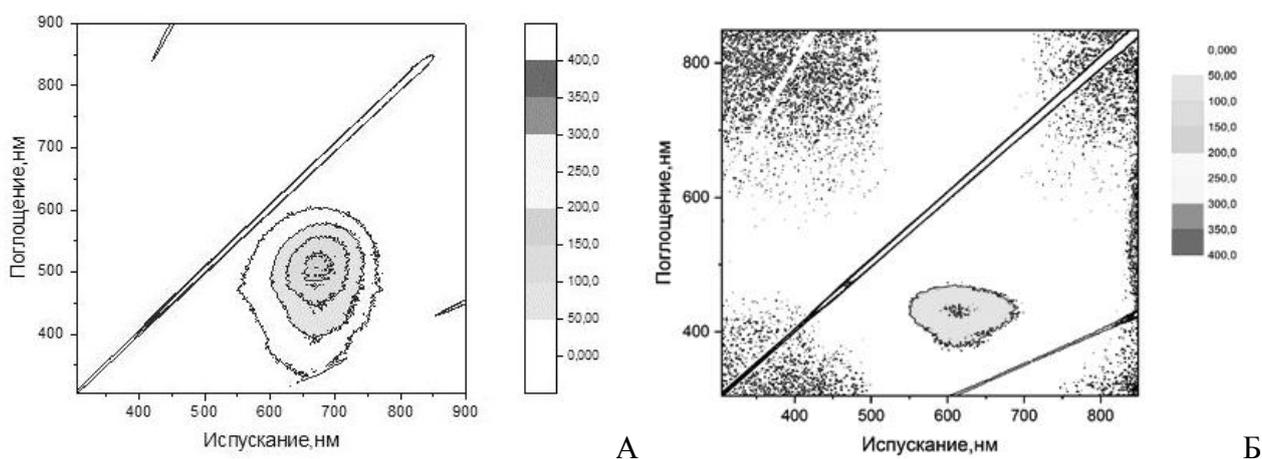


Рис.3 3D спектры поглощения-испускания для нанокластеров Au-БСА-№2 (А) и Ag-БСА (Б).

В результате проведенных исследований выбраны оптимальные методики, позволяющие получить люминесцирующие и стабильные нанокластеры золота и серебра. Синтезированные нанокластеры являются перспективными маркерами для иммуноаналитических систем.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 16-16-04108.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hossein-Nejad-Ariani H., Kim T., Kaur K. Peptide-based biosensor utilizing fluorescent gold nanoclusters for detection of *Listeria monocytogenes* // ACS Applied Nano Materials, 2018. V. 1, N 1. P. 3389-3397.
2. Kurdekar A.D. et al. Streptavidin-conjugated gold nanoclusters as ultrasensitive fluorescent sensors for early diagnosis of HIV infection // Science Advances. 2018. V. 4, N 11. eaar6280.

3. Zhang L., Wang E. Metal nanoclusters: New fluorescent probes for sensors and bioimaging // Nano Today. 2014. V. 9. N 1. P. 132–157.
4. Sharma A.K. et al. Synthesis of fluorescent molybdenum nanoclusters at ambient temperature and their application in biological imaging // Materials Science and Engineering: C. 2019. V. 99. P. 1-11.
5. Molaabasi F. et al. Shape-controlled synthesis of luminescent hemoglobin capped hollow porous platinum nanoclusters and their application to catalytic oxygen reduction and cancer imaging // Scientific Reports. 2018. V. 8. № 1. Art. 14507.
6. Zhao J., Jin R. Heterogeneous catalysis by gold and gold-based bimetal nanoclusters // Nano Today. 2018. V. 18. P. 86–102.
7. Xie J., Zheng Y., Ying J.Y. Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters // Journal of the American Chemical Society. 2009. V. 131. N 3. P. 888–889.
8. Huang Z. et al. Aggregation-enhanced emission of gold nanoclusters induced by serum albumin and its application to protein detection and fabrication of molecular logic gates // ACS Omega. 2018. V. 3. N 10. P. 12763–12769.

**АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ АЛКАНОЛАМИ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНЕСЕННЫМИ
НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ
ALKYLATION OF AMINES BY ALKANOLS DURING CATALYSIS BY ALLOUSED
NICKEL AND COPPER NANOPARTICLES**

Папутина А.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М.

Paputina A.N., Popov Yu.V., Mokhov V.M.

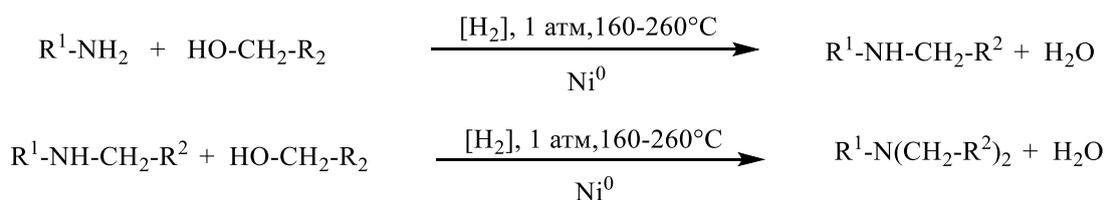
*Россия, Волгоградский государственный технический университет,
paputina.aleks@yandex.ru*

Вторичные и третичные амины получили широкое применение в качестве полупродуктов в химической и фармакологической промышленности, используются в производстве пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве, получении ПАВ, поликонденсационных полимеров, экстрагентов, растворителей и др. [1].

Одним из способов синтеза вторичных или третичных алкилзамещенных аминов является алкилирование первичных или вторичных аминов спиртами при повышенной температуре. Так, применение в качестве катализатора силикагеля при 365-400°C приводит в алкилированию анилина спиртами в конверсии 40-60% и выходами моно- и диалкиланилинов 20-30% и 5-20% соответственно [2].

Целью настоящей работы являлось изучение каталитического действия наночастиц никеля и меди, нанесенных на подложку, на протекание реакции алкилирования аминов алканолами в реакторе вытеснения в непрерывном режиме. В качестве носителей были использованы цеолит NaX, γ -Al₂O₃, MgO.

Алкилирующими агентами являлись этанол, 1-бутанол, 1-пентанол, 1-гексанол, бензиловый спирт, в качестве алкилируемых аминов выступали 1-бутиламин, 1-гексиламин, 1-октиламин, циклогексиламин, анилин, бензиламин. Реакция осуществлялась в непрерывном режиме на неподвижном слое соответствующего катализатора при 160-260°C при небольшой подаче водорода в качестве разбавителя и для гидрирования промежуточно образующегося имиона.



Состав полученных катализаторов анализировался методом ГЖХ, строение соединений подтверждалось методом хромато-масс спектрометрии. Найдено, что конверсия аминов достигала 99%, при этом наночастицы никеля, вне зависимости от носителя, катализируют только реакцию моноалкилирования первичных аминов. Однако, при близком к эквимольным соотношениям амин:алканол протекают реакции диспропорционирования исходных первичных аминов. При повышении избытка алканола до 2 и умеренных температурах селективность по продуктам моноалкилирования повышается до 98%.

Таким образом, наночастицы никеля на различных носителях показали умеренную каталитическую активность при высокой селективности по моноалкилированным продуктам.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Baiker A., Kijenski J., Catalytic Synthesis of Higher Aliphatic Amines from the Corresponding Alcohols // Catal. Rev., 1985, Vol. 27. № 4. P. 653-697.
2. Brown A.B., Reid E.E., Catalytic alkylation of aniline // J. Am. Chem. Soc., 1924, Vol. 46. № 8. P. 1836-1839.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК WO₃ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ LASER SYNTHESIS OF THE WO₃ FILMS AT ROOM TEMPERATURE

Паршина Л.С., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Гусев Д.С., Черобыло Е.А.,
Михалевский В.А.

Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Gusev D.S., Cherebilo E.A., Mikhalevsky V.A.
Россия, ИПЛИТ РАН - филиал ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН,
ParshinaLiubov@mail.ru

Исследования и разработка технологий, связанных с поиском новых материалов, которые способны обеспечить возрастающие потребности энергетики, электроники, фотоники, сенсорики и других высокотехнологичных направлений, повышающих промышленный и оборонный потенциал страны являются чрезвычайно актуальными. Важным классом таких материалов являются электрохромные тонкопленочные покрытия, представляющие собой электрохромную ячейку и обладающие способностью изменять свою светопрозрачность при приложении электрического поля. В состав такой электрохромной ячейки должны входить катодный электрохромный слой, слой электролита и слои прозрачных проводящих электродов. В качестве катодного электрохромного слоя обычно используются тонкие пленки WO₃ благодаря способности изменять свои оптические характеристики в зависимости от величины и знака прикладываемого напряжения в диапазоне длин волн от УФ до длинноволновой ИК области спектра [1]. С бурным развитием «пластмассовой» электроники возникла необходимость создавать твердотельные электрохромные покрытия на гибких полимерных подложках для создания гибких дисплеев и «умных окон» с низкими рабочими напряжениями и низким энергопотреблением, что очень важно в современном мире [2,3]. В связи с этим актуальным сегодня является синтез тонкопленочных компонент, входящих в состав таких электрохромных покрытий, при комнатной температуре. Метод импульсного лазерного осаждения, благодаря высокой энергии частиц в лазерной плазме, позволяет снизить температуру кристаллизации пленок вплоть до комнатной и обеспечить

получение слоев твердотельной электрохромной ячейки на гибких органических подложках, для которых не применимы высокотемпературные технологические процессы [4].

Целью настоящей работы было получение пленок WO₃ методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре и исследование морфологии поверхности, а также оптических, электрических, структурных и электрохромных свойств полученных пленок в зависимости от типа подложки и давления кислорода в процессе роста. Были получены и исследованы серии пленок WO₃ на подложках *c*-сапфира и плавленого кварца. Абляция мишеней металлического вольфрама осуществлялась излучением эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм. Давление кислорода в вакуумной камере в процессе роста пленок менялось от 20 до 60 мторр. Морфология поверхности и толщина полученных пленок WO₃ исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver Next. Электрические свойства пленок исследовались по четырех точечной схеме Ван - дер - Пау методом Холла в поле постоянного магнита 1 Тл на автоматизированной установке HSM 3000. Оптические и электрохромные свойства пленок WO₃ исследовались с помощью спектрофотометра Cary 50. Структурные свойства методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре D8 Discover фирмы Bruker-AXS. Параметры эксперимента и характеристики полученных пленок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры эксперимента и характеристики полученных пленок WO₃

№ пленки	Тип подложки	Давление кислорода (мторр)	Толщина пленки (нм)	Удельное сопротивление (Ом·см)
W1	<i>c</i> -сапфир	20	256	$1,9 \cdot 10^{-2}$
W2	плавленый кварц		263	$1,8 \cdot 10^{-2}$
W3	<i>c</i> -сапфир	40	248	89
W4	плавленый кварц		275	72
W5	<i>c</i> -сапфир	60	42	6000
W6	плавленый кварц		60	6150

Из таблицы 1 видно, что тип подложки не влияет на удельное сопротивление пленок, полученных при одном давлении кислорода в процессе роста. Увеличение давления кислорода приводит к возрастанию удельного сопротивления и при давлении кислорода 60 мторр пленки становятся диэлектриками. Таким образом, установлено оптимальное давление кислорода для получения пленок оксида вольфрама с диэлектрическими свойствами при комнатной температуре подложки.

Методом АСМ установлено, что изменение давления от 20 до 60 мторр в процессе роста пленки WO₃ при комнатной температуре кварцевой подложки практически не влияет на шероховатость её поверхности. Шероховатость полученных пленок составила 4-5 нм.

На рис. 1 приведены спектры пропускания пленок WO₃ в диапазоне от 200 до 1100 нм, полученных на кварцевых и сапфировых подложках при разном давлении кислорода.

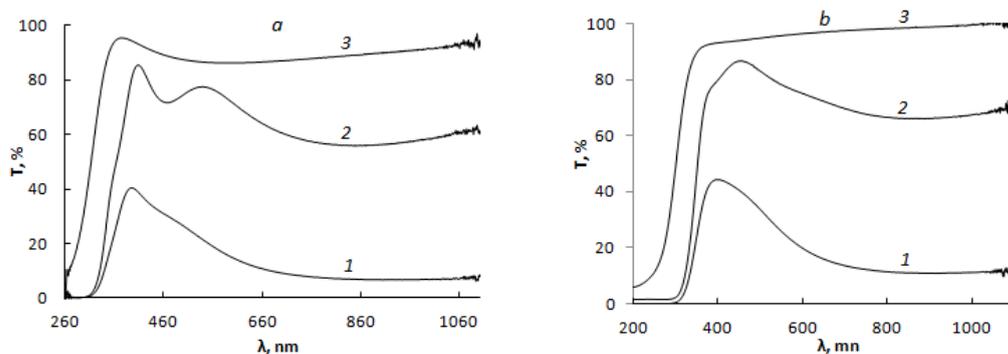


Рис.1 Пропускание пленок WO_3 в диапазоне от 200 до 1100 нм, осажденных при комнатной температуре на кварцевые (а) и с-сапфировые (б) подложки при давления кислорода в процессе роста: 1- 20 мторр, 2 – 40 мторр, 3 – 60 мторр.

Видно, что с увеличением давления кислорода от 20 до 60 мторр в процессе роста пленок на обоих типах подложки их пропускание возрастает во всей исследуемой области спектра. Установлено, что пропускание пленок WO_3 увеличивается от 40 до 75% в видимой и УФ области, а в ИК области от 10 до 70% при изменении давления кислорода в процессе роста пленок от 20 до 60 мторр.

Исследование структурных свойств пленок WO_3 показали, что пленки полученные при комнатной температуре на кварцевых и сапфировых подложках имеют аморфную структуру. Дифрактограмма пленки WO_3 , полученной на кварцевой подложке приведена на рис. 2.

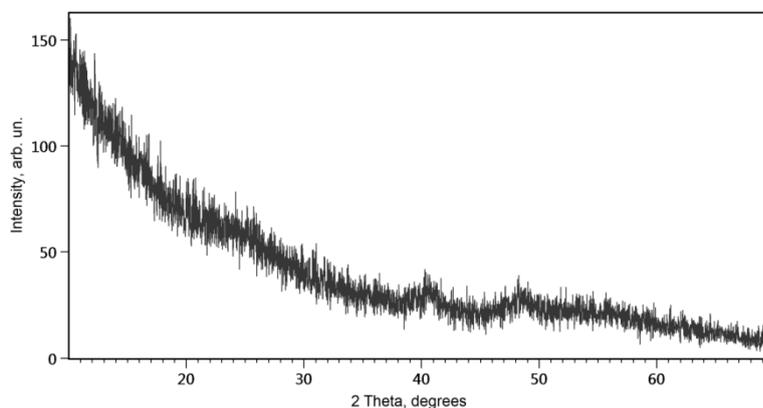


Рис.2 Дифрактограмма пленки WO_3 , полученной на кварцевой подложке при комнатной температуре и давлении кислорода в камере 60 мторр.

Термический отжиг пленок WO_3 приводит к их кристаллизации, о чем свидетельствует появление пиков рефлексов (102) и (200), соответствующих гексагональной структуре WO_3 , и пика (120), соответствующего моноклинной структуре WO_3 (Рис.3).

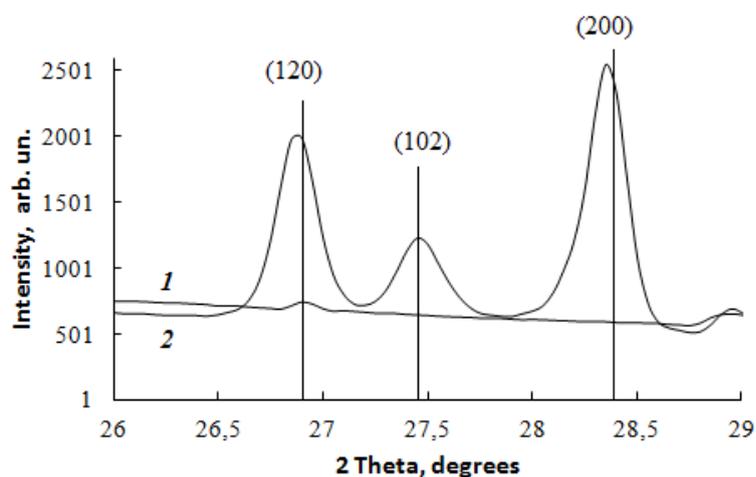


Рис.3 Дифрактограммы пленки WO_3 в диапазоне углов от 26° до 30° , полученной при комнатной температуре на сапфировой подложке, до (1) и после (2) отжига.

С целью исследования электрохромных свойств полученных при комнатной температуре пленок WO_3 впервые была создана тонкопленочная электрохромная ячейка с жидким электролитом. Для этого на сапфировую подложку размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$ на всю поверхность подложки осаждалась пленка прозрачного проводящего покрытия $SnO_2:Sb$ толщиной 200 нм. Технология лазерного синтеза прозрачных проводящих покрытий $SnO_2:Sb$ при комнатной температуре подложки описана в работе [4]. Эта пленка служила нижним электродом электрохромной тонкопленочной структуры. На пленку $SnO_2:Sb$ при оптимальных условиях лазерного синтеза при комнатной температуре осаждалась пленка WO_3 . При этом участок нижнего электрода в виде полоски шириной 2 мм оставляли открытым для подпайки к нему провода от источника питания. Эта структура помещалась в оптическую кювету с жидким электролитом и платиновым противоз электродом так, чтобы уровень электролита не касался открытой части пленки $SnO_2:Sb$. В качестве жидкого электролита служил водный 0,5 М раствор уксусной кислоты. При подаче напряжения 2,5 В электрохромная ячейка окрасилась в синий цвет. Спектры пропускания полученной электрохромной ячейки для исходного осветленного и окрашенного состояний приведены на рис. 4.

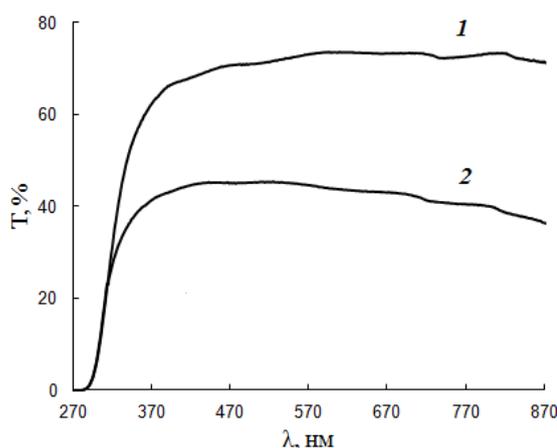


Рис.4 Пропускание электрохромной ячейки с жидким электролитом: 1 - осветленное состояние, 2 - окрашенное состояние при приложении напряжения 2,5 В к платиновому электроду.

Видно, что пропускание изменяется в среднем от 70 до 40% в окрашенном состоянии. При этом степень окрашивания в ближней ИК области больше, чем в видимой и ближней УФ

области. Время окрашивания при подаче напряжения 2,5 В составляло порядка двух минут. Таким образом, показано, что аморфные пленки WO₃, полученные методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре подложки, обладают электрохромными свойствами в широком диапазоне спектра от 300 до 900 нм.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «выращивания тонких пленок», Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-03032, 17-07-00615, 16-29-05385) в части «исследования тонких пленок».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sauvet K., Sauques L., Rougier A., Electrochromic properties of WO₃ as a single layer and in a full device: From the visible to the infrared // J. Phys. Chem. Solid., 2010, Vol. 71. P. 696–699.
2. Kim K., Choi D., Kim H. et al., Investigation of varying particle sizes of dry-deposited WO₃ particles in relation to performance of electrochromic cell // International journal of precision engineering and manufacturing-green technology, 2018, Vol. 5. № 3. P. 409-414.
3. More A. J., Patil R. S., Dalavi D. S. et al., Electrodeposition of nano-granular tungsten oxide thin films for smartwindow application // Mater. Lett., 2014, Vol. 134. P. 298-301.
4. Parshina L. S., Novodvorsky O. A., Khramova O. D. et al., Properties of SnO₂:Sb films produced on flexible organic substrates by droplet-free pulsed laser deposition method // Optical and Quantum Electronics, 2016, Vol. 48. № 6. P. 316.

ФЕРМЕНТАТИВНАЯ АКТИВНОСТЬ ХИМОТРИПСИНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА ENZYMATIC ACTIVITY OF CHYMOTRYPSIN IMMOBILIZED ON SILVER NANOPARTICLES

Плющенко А.В.¹, Митусова К.А.², Боровикова Л.Н.¹, Писарев О.А.¹

Plyushchenko A.V., Mitusova K.A., Borovikova L.N., Pisarev O.A.

¹ Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, anutta999@mail.ru

² Россия, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, mitusova.kseniya@mail.ru

Нередко физико-химические условия, в которых используются ферменты в медицине и в различных биотехнологических процессах, являются неоптимальными для их функционирования, что приводит к значительному снижению их ферментативной активности. В связи с этим, разработка новых методов иммобилизации ферментов, способствующих сохранению активности фермента при неоптимальных условиях среды, относится к одной из важнейших задач современной биотехнологии.

Большое внимание в настоящее время уделяется исследованиям, связанным с разработкой методов иммобилизации ферментов на неорганических наночастицах (НЧ). Это обусловлено двумя обстоятельствами. Во-первых, этот подход приводит к реализации многоточечного взаимодействия фермента с НЧ, что повышает температурную и pH стабильность ферментов, длительность их хранения. Во-вторых, из-за отсутствия стерических препятствий диффузионный транспорт субстрата к активному центру фермента существенно «облегчается» (в отличие от иммобилизации ферментов на полимерах), что во многих случаях в сравнении с нативным приводит к увеличению ферментативной активности иммобилизованного фермента [1, 2]. Кроме того, использование для иммобилизации ферментов НЧ, обладающих собственной биологической активностью, позволяет создавать полифункциональные органо-неорганические наноконплексы, в которых каждая составляющая обеспечивает различную биологическую активность [3].

НЧ серебра (Ag) представляют значительный интерес благодаря своим антибактериальным, а также уникальным физическим и электрическим свойствам [4, 5]. Наноконплексы на основе химотрипсина (ХТ) и НЧ Ag, сочетающие в себе протеолитические и бактерицидные свойства, способны стать основой полифункциональных лекарственных препаратов для лечения ран, ожогов и других воспалительных процессов [3].

Цель работы – изучение влияния размерных свойств наноконплексов, включающих ХТ и НЧ Ag на протеолитическую активность иммобилизованного ХТ.

Иммобилизация ХТ на НЧ Ag осуществлялась путем введения фермента в реакцию (1) восстановления азотнокислого серебра (AgNO_3) боргидридом натрия (NaBH_4) с образованием коллоидного Ag в водной среде при атмосферном давлении, температуре $T = 4^\circ\text{C}$ и 24-кратном (относительно эквимольного) избытке NaBH_4 :



При иммобилизации ХТ одновременно выполнял функцию стабилизатора наночастиц Ag в растворе. Величины концентраций Ag и ХТ составляли 0.1 мг/мл и 2 мг/мл, соответственно.

Были исследованы два способа образования наноконплексов (рис. 1):

а) ХТ добавляли в реакционную среду одновременно с другими реагентами (метод иммобилизации I, Ag-ХТ-I);

б) ХТ добавляли в реакционную среду через 1 час после начала реакции синтеза (метод иммобилизации II, Ag-ХТ-II).

В случае синтеза наноконплексов Ag-ХТ-II агрегативная стабильность НЧ Ag до введения ХТ в реакционную смесь обеспечивалась за счет присутствия в растворе избыточного количества ионов NaBH_4 , выполняющих функцию как восстановителя, так и стабилизатора НЧ [6, 7].

Размеры наноконплексов Ag-ХТ-I, определенные методом просвечивающей электронной микроскопии находились в диапазоне от 2 до 5 нм [8]. Для получения более крупных стабилизированных наночастиц ХТ добавляли в реакционную среду через 1 час после начала реакции синтеза (Ag-ХТ-II). Методом ПЭМ было показано, что диаметр НЧ Ag, полученных таким образом, изменялся от ~ 2 до ~ 40 нм, а его среднее значение составляло ~ 8 нм.

Известно, что нативный ХТ, оптимальными условиями функционирования которого является среда с рН ~8.0, быстро теряет свою активность при рН ниже 7.0 и выше 9.0. В связи с этим были проведены исследования протеолитической активности наноконплексов ХТ с наночастицами Ag при значениях рН, равных 6.0, 8.0 и 11.0.

В таблице представлены значения удельных протеолитических активностей для нативного ХТ и наноконплексов Ag-ХТ-I и Ag-ХТ-II при рН 6.0, 8.0 и 11.0. Как видно из табл., при рН 8.0 наибольшую активность проявлял нативный ХТ (3.45 Ед.×мг⁻¹), превышая удельную активность наноконплексов Ag-ХТ-I и Ag-ХТ-II на ~17 и ~21%, соответственно. Однако, при рН 6.0 и 11.0 наибольшей активностью обладал наноконплекс Ag-ХТ-II. Так, его удельная активность превышала соответствующую величину для ХТ и наноконплекса Ag-ХТ-I при рН 6.0 на ~17% и ~25%, соответственно, а при рН 11.0 – на ~33% и ~41%, соответственно.

Таблица 1. Влияние рН на удельную протеолитическую активность нативного ХТ и наноконплексов Ag-ХТ

Образец	$A_{\text{удел.}}, \text{Ед.} \times \text{мг}^{-1}$		
	рН 6.0	рН 8.0	рН 11.0
ХТ	2.40	3.45	1.62
Ag-ХТ-I	2.22	2.87	1.43
Ag-ХТ-II	2.87	2.73	2.42

Однако, величины удельной активности фермента, определяемые на начальном этапе реакции в условиях избытка субстрата, не описывают целостную картину исследуемых процессов. В связи с этим была изучена кинетика накопления продукта ферментативной реакции для нативного и иммобилизованных ферментов (рис. 1 а, б, в).

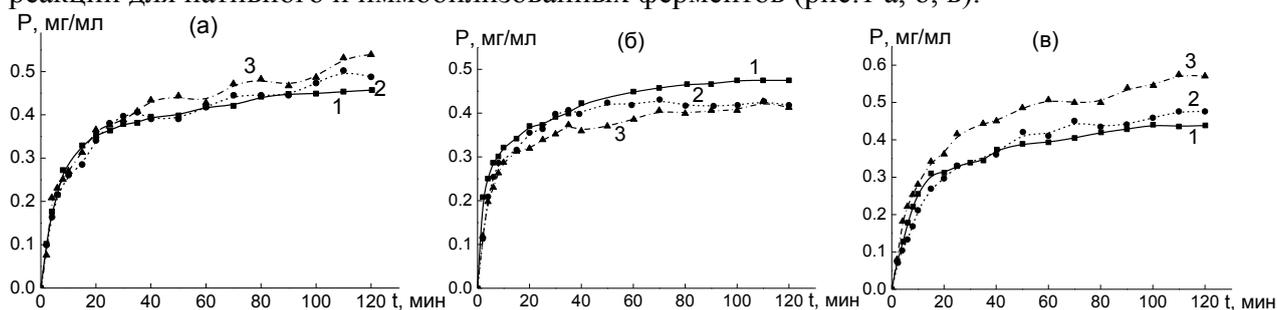


Рис.1 Влияние способа синтеза наноконплексов Ag-XТ на кинетику накопления продукта ферментативной реакции для наноконплексов Ag-XТ (в сравнении с нативным XТ) при рН 6.0 (а), рН 8.0 (б) и рН 11.0 (в): 1 – XТ; 2 – Ag-XТ-I; 3 – Ag-XТ-II.

На диаграмме (рис. 2) представлены суммарные данные по влиянию рН на величины максимальной концентрации продуктов реакций гидролиза.

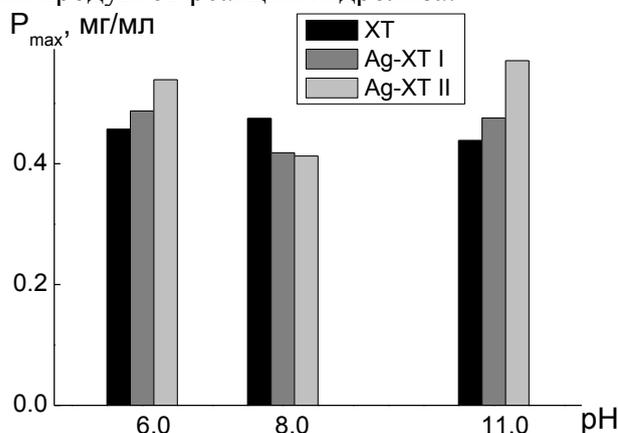


Рис.2 Зависимость максимальной концентрации продукта реакции гидролиза казеината натрия от рН для нативного XТ и наноконплексов Ag-XТ-I и Ag-XТ-II.

При рН 8.0 конечное содержание продукта реакции гидролиза субстрата при использовании нативного фермента превышало эту величину для наноконплексов на ~13% вне зависимости от метода синтеза. Следовательно, иммобилизация XТ на наночастицах Ag не приводила к значительному снижению его ферментативной активности при рН 8.0 (рис. 2). При этом максимальное количество продукта реакции наблюдалось после ~30 мин гидролиза наноконплексом Ag-XТ-I, и после ~70 мин – наноконплексом Ag-XТ-II (рис. 1б). Таким образом, при рН 8.0 реакция гидролиза при иммобилизации XТ на наночастицах Ag меньшего размера (Ag-XТ-I) протекала быстрее, чем при иммобилизации XТ на более крупных наночастицах (Ag-XТ-II).

При рН 6.0 и рН 11.0 наблюдалось повышение конечного содержания продукта реакции гидролиза при использовании наноконплексов в сравнении с нативным XТ (рис. 2). При этом наибольшую протеолитическую активность проявлял наноконплекс Ag-XТ-II. Так, конечное содержание продукта реакции для наноконплекса Ag-XТ-II превышало это значение при рН 6.0 для нативного XТ на ~15%, для наноконплекса Ag-XТ-I на ~10%, а при рН 11.0 – для нативного XТ на ~23%, для наноконплекса Ag-XТ I на ~17%.

Эффект повышения протеолитической активности ХТ, иммобилизованного на наночастицах по сравнению с нативным ХТ в щелочной среде наблюдался нами и при иммобилизации ХТ на наночастицах селена [2].

Таким образом, иммобилизация ХТ на наночастицах Ag приводила к повышению его протеолитической активности в кислой и сильно щелочной средах, т.е. в неоптимальных условиях для функционирования нативного фермента. При этом наибольшую активность в этих условиях проявлял наноконплекс Ag-ХТ-II.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Arsalan, A. Enzymes and nanoparticles: Modulation of enzymatic activity via nanoparticles / A. Arsalan, H. Younus // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2018. – V. 118, Pt B. – P. 1833-1847.
2. Плющенко А.В. Протеолитическая активность химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах селена / А.В. Плющенко, Л.Н. Боровикова, О.А. Писарев // *Прикладная биохимия и микробиология.* – 2018. – Т. 54. – №4. – С. 362-365.
3. Иммобилизация химотрипсина на наночастицах серебра / О.А. Писарев [и др.] // *Изв. АН. Сер. хим.* – 2016. – № 3. – С. 790-793.
4. Применение наночастиц серебра в спектрофотометрии / Е.А. Терентьева [и др.] // *Журн. аналит. химии.* – 2017. – Т. 72. – № 11. – С. 978–999.
5. Bhosale M.A. Silver nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as a sustainable catalyst for organic transformations / M.A. Bhosale, B.M. Bhanage // *Curr. Org. Chem.* – 2015. – Т. 19. – № 8. – С. 708-727.
6. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method / K.C. Song [et al] // *Korean J. Chem. Eng.* – 2009. – V. 26, № 1. – P. 153-155.
7. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles / S. D. Solomon [et al] // *J. Chem. Educ.* – 2007. – V. 84, № 2. – P. 322-325.
8. Поверхностный плазмонный резонанс и агрегативная стабильность комплексов наночастиц серебра с химотрипсином / А.В. Плющенко [и др.] // *Оптика и спектроскопия.* – 2018. – Т. 125. – №2. – С. 234-239.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА РАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ STUDY OF THE HYPERTHERMIC CHARACTERISTICS OF IRON OXIDE NANOPARTICLES WITH DIFFERENT MORPHOLOGY

Положенцев О.Е.¹, Матвеев Р.В.¹, Брылева М.А.²

Polozhentsev O.E., Matveev R.V., Bryleva M.A.

¹Россия, Южный федеральный университет, olegpolozhentsev@mail.ru

²Россия, Донской государственный технический университет, marina-evsukova@mail.ru

Одним из перспективных способов терапии злокачественных опухолей является метод локальной магнитной гипертермии с использованием магнитных наночастиц вследствие ее избирательного теплового воздействия на локальную область ткани и хорошей совместимости с традиционными методами лечения злокачественных новообразований. Метод локальной магнитной гипертермии заключается в адресной доставке магнитных наночастиц (далее МНЧ) в ткань-мишень (злокачественная опухоль) и их локальном нагреве в области распределения под действием внешнего переменного магнитного поля (далее ПМП) [1-7]. Ткань-мишень, подвергаясь воздействию высоких температур, либо непосредственно разрушается

(термическая абляция с температурой выше 47°C), либо становится более восприимчивыми к другим методам лечения (термическая активация в температурных диапазонах 41-45°C).

Эффективность нагрева МНЧ показывает зависимость от морфологии (формы) и кристаллической анизотропии частиц. Кубические МНЧ на основе оксида железа обладают более высокой намагниченности по сравнению с их сферическими аналогами. Теоретически показано, что кубические НЧ имеют более низкую поверхностную анизотропию по сравнению со сферическими из-за меньшего количества неупорядоченных спинов в результате плоской поверхности куба и того факта, что она состоит в основном из <100> граней с низкой энергией. С другой стороны, изогнутая поверхность сферических НЧ приводит к более выраженному наклону спина на поверхности. Это явление было подтверждено в экспериментальных исследованиях, в которых сравнивались кубические и сферические МНЧ оксидов железа с аналогичными магнитными размерами показало примерно двукратное увеличение SAR для кубических аналогов (356.2 и 189.6 Вт/г) [6]. Нанопровода оксида железа показывают повышенную эффективность нагрева при магнитной гипертермии (862 Вт/г) по сравнению с его кубическими (314 Вт/г) и сферическими (140 Вт/г) аналогами. Этот эффект был обусловлен большей намагниченностью насыщения и эффективной анизотропией, возникающей в результате выраженной однонаправленности формы анизотропии нанопроводов.

Целью настоящей работы является исследование влияния морфологии (формы) магнитных наночастиц одного состава на их гипертермические характеристики. Объектами исследования являлись наночастицы магнетита (Fe_3O_4) разной морфологии: сферические, кубические и другие полиэдры. Наночастицы магнетита разной морфологии были получены с помощью сольвотермального синтеза. Исследовались физико-химические и гипертермические характеристики наночастиц магнетита разной морфологии.

Для получения магнитных наночастиц магнетита разной морфологии (сферические, кубические, продолговатые) использовался сольвотермальный метод синтеза в химическом реакторе. Для получения наночастиц магнетита кубической и продолговатой формы использовались разные значения pH растворов (от 7.0 до 10.0), в которых проходил синтез.

Для получения ~170-200 мг наночастиц магнетита разной морфологии необходимо: растворить 2 г полиэтиленгликоля (ПЭГ-1000) в качестве поверхностно-активного вещества (стабилизатора) в 40 мл этиленгликоля (ЭГ) и постоянном перемешивании на магнитной мешалке (при температуре 50°C, количество оборотов 1000 rpm) до образования прозрачного раствора. Затем к раствору добавить 4.0 ммоль гексагидрата хлорида железа(III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($M = 270.2957$ г/моль, $m = 1.081$ г). Наконец, к смеси для стабилизации электростатического заряда медленно добавляли 10,0 ммоль тригидрата ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ($M = 136.08$ г/моль, $m = 1.36$ г). Затем смесь перемешивали на магнитной мешалке (при температуре 50°C, количество оборотов 1000 rpm) до образования гомогенного темно-коричневого раствора. Далее получившийся раствор переливали в тефлоновый стаканчик (емкость 100 мл) химического реактора и затем герметизировали. Кристаллизацию проводили в химическом реакторе Berghof BR-200 при температуре 200°C в течение 20 часов и непрерывном перемешивании на магнитной мешалке (количество оборотов 1000 rpm). Затем реактору давали остыть, раствор охлаждался до комнатной температуры. Получившийся черный осадок отделяли от раствора с помощью магнитной сепарации, промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C.

Высушенный порошок черного цвета использовался для анализа кристаллической структуры (XRD), размеров и формы наночастиц (TEM, XRD), химического состава (XRF), магнитных свойств (VSM). Коллоидный водный раствор наночастиц в концентрации 1 мг/мл использовался для определения гидродинамического радиуса наночастиц и диапазона распределения по размерам (DLS). Для измерения гипертермических характеристик

полученных наночастиц использовался коллоидный водный раствор наночастиц в концентрации 10 мг/мл и выше. Характеристики нагрева (гипертермические характеристики) МНЧ под действием ПМП измерялись с использованием установки для исследования характеристик магнитной локальной гипертермии LocalHyperThermLabUnit TOR 04/16 (ООО «Наноматериалы», Россия).

С помощью рентгеновской дифракции (XRD) была определена структура и размеры кристаллитов синтезированных магнитных наночастиц. На рисунке 1 представлены рентгенограммы синтезированных образцов магнитных наночастиц разной морфологии. По данным рентгеновской дифракции наночастицы имеют структуру магнетита (Fe_3O_4). В таблице 1 представлены средние размеры кристаллитов наночастиц магнетита, рассчитанные по формуле Дебая-Шеррера.

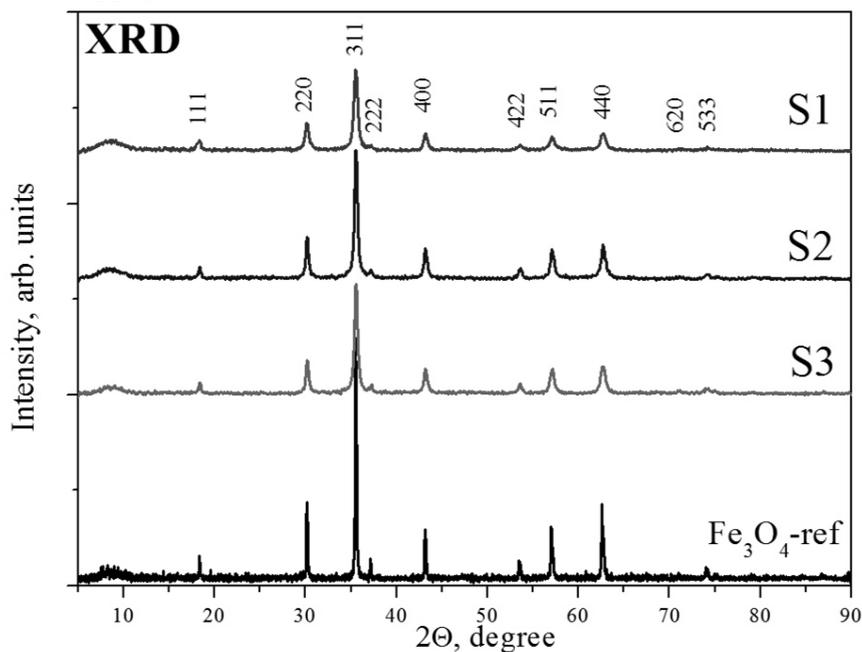


Рис.1 Рентгенограммы синтезированных образцов магнитных наночастиц разной морфологии.

На рисунке 2 представлены фотографии электронного микроскопа синтезированных образцов магнитных наночастиц разной морфологии. В таблице 1 представлены средние размеры наночастиц по данным TEM. В таблице 1 также представлены данные о гидродинамических радиусах синтезированных образцов магнитных наночастиц разной морфологии.

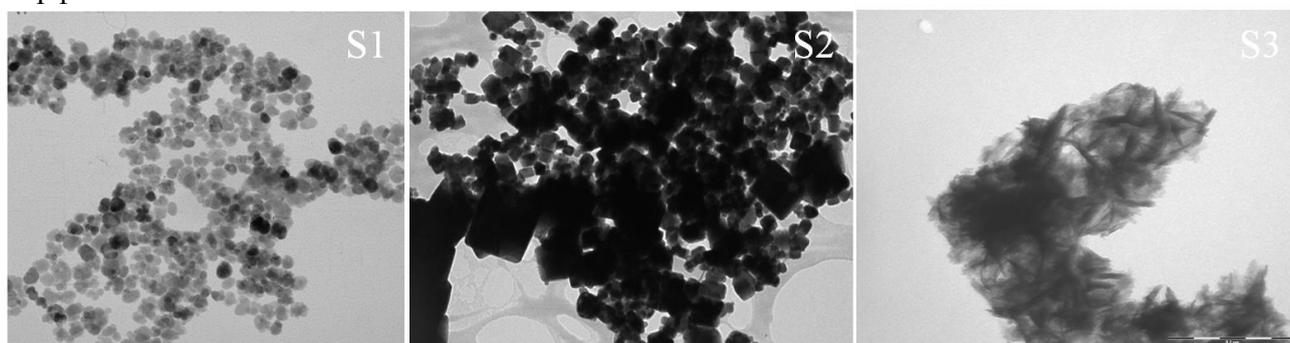


Рис.2 TEM фотографии электронного микроскопа синтезированных образцов магнитных наночастиц магнетита разной морфологии: S1 – сферической формы, S2 – кубической формы, S3 – продолговатой формы.

На рисунок 3 представлены магнитные петли гистерезиса синтезированных образцов магнитных наночастиц разной морфологии. По эти данным были определены параметры намагниченности насыщения M_S и коэрцитивной силы H_C . Результаты представлены в таблице 2.

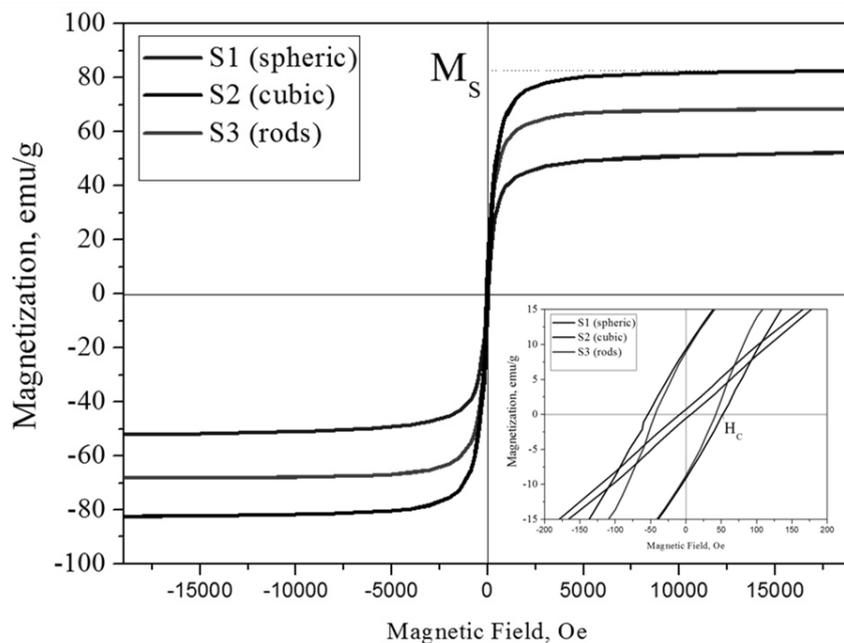


Рис.3 Магнитные петли гистерезиса синтезированных образцов магнитных наночастиц разной морфологии. Определение параметров намагниченности насыщения M_S и коэрцитивной силы H_C .

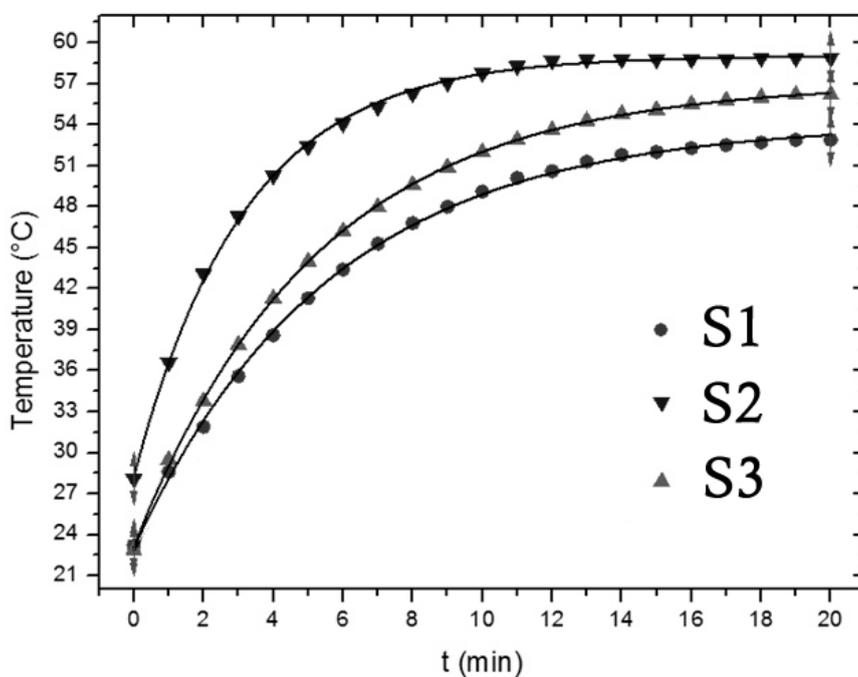


Рис.4 Зависимость температуры нагрева водного раствора магнитных наночастиц разной морфологии от времени приложения переменного магнитного поля (218 кГц, 20 мТл).

Таблица 1. Результаты анализа XRD профилей и ТЕМ фотографий магнитных наночастиц разной морфологии

Образец	Химический состав, структура	Морфология наночастиц	Размер наночастиц по XRD, нм	Размер наночастиц по ТЕМ, нм	Гидродинамический радиус наночастиц по DLS, нм
S1	Fe ₃ O ₄	Сферическая	18.5	19.0	113.9 ± 57.4
S2	Fe ₃ O ₄	Кубическая	28.3	35.4	273 ± 176.4
S3	Fe ₃ O ₄	Продолговатая	24.7	5 x 40	222.2 ± 151.5

Таблица 2. Магнитные и гипертермические характеристики магнитных наночастиц разной морфологии

Образец	Намагниченность насыщения, етл/г	Коэрцитивная сила, Ое	SAR, W/g	ILP, nHm ² /kg
S1	52.5	7.2	15.25	0.175
S2	82.7	52.6	12.63	0.145
S3	68.4	42.5	10.87	0.125

Таким образом, синтезированы магнитные наночастицы оксида железа разной морфологии (сферической, кубической и продолговатой формы) с использованием сольвотермального синтеза. Определены физико-химические характеристики магнитных наночастиц (структура, морфология наночастиц, размеры магнитного ядра, гидродинамические размеры, распределение по размерам) и магнитные характеристики магнитных наночастиц (намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c). Также были определены гипертермические характеристики (SAR, ILP) магнитных наночастиц. Было выявлено, что морфология наночастиц одного и того же состава влияет на характеристики нагрева магнитных наночастиц при магнитной гипертермии. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01029 мол_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Das P., Colombo M., Prosperi D., Recent advances in magnetic fluid hyperthermia for cancer therapy, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 174 (2019) 42–55.
2. Abenojar E.C., Wickramasinghe S., Bas-Concepcion J., Samia A.C.S., Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles, *Progress in Natural Science: Materials International* 26 (2016) 440–448.
3. Shaterabadi Z., Nabiyouni G., Soleymani M., Physics responsible for heating efficiency and self-controlled temperature rise of magnetic nanoparticles in magnetic hyperthermia therapy, *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 133 (2018) 9-19.
4. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Daud W.M.A.W., Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application, *Materials and Design* 123 (2017) 174–196.
5. Deatsch A.E., Evans B.A., Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 354 (2014) 163–172.
6. Beik J., Abed Z., Ghoreishi F.S., Hosseini-Nami S., Mehrzadi S., Shakeri-Zadeh A., Kamrava S.K., Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: From fundamental principles to advanced applications, *Journal of Controlled Release* 235 (2016) 205–221.
7. Laurent S., Dutz S., Häfeli U.O., Mahmoudi M., Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Advances in Colloid and Interface Science* 166 (2011) 8–23.

ЗАВИСИМОСТЬ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСНОГО СОЕДИНЕНИЯ AL-VTC ОТ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ

DEPENDENCE OF Al-BTC METAL-ORGANIC FRAMEWORK POROUS STRUCTURE ON THERMAL PROCESSING CONDITIONS

Пулин А.Л., Князева М.К., Соловцова О.В., Школин А.В., Фомкин А.А.

Pulin A.L., Knyazeva M.K., Solovtsova O.V., Shkolin A.V., Fomkin A.A.

Россия, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
alpul@mail.ru

Металл-органические каркасные структуры (metal-organic frameworks, MOF) представляют собой новый класс пористых материалов, строение и морфология которых формируется путем «прямой сборки» кластеров металлов и жестких органических линкеров в трехмерные каркасы с развитой пористостью, параметры которой зависят от типа исходных компонентов и условий синтеза.

MOF-структуры характеризуются набором уникальных физических и химических свойств, которые не наблюдаются у других пористых неорганических материалов, таких как активированные угли и цеолиты. К этим свойствам относятся высокая пористость и удельная поверхность, регулярная кристаллическая структура, узкое распределение пор по размерам и форме, наличие катионов на поверхности пор, высокая энергетическая гетерогенность.

Синтез MOF проводится в несколько стадий. На завершающей стадии процесса синтеза MOF проводится его активация (термовакuumная обработка), при которой из MOF удаляется растворитель. При этом требуется подобрать такой температурный режим активации, который позволил бы удалить максимальное количество растворителя из MOF, но при этом каркасная структура сохранялась бы в прежнем виде.

В работе исследовалось влияние температуры активации на пористую структуру MOF на примере Al-BTC, синтезированной с использованием в качестве исходных веществ тримезиновой кислоты (1,3,5 – бензолтрикарбоновая кислота (H_3BTC)), кристаллогидрата нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и растворителя N,N'-диметилформамида [1]. Тримезиновую кислоту и кристаллогидрат нитрата алюминия растворяли в органическом растворителе (N,N'-диметилформамид). Затем раствор тримезиновой кислоты по каплям приливали к раствору нитрата алюминия. Синтез вели при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке с периодическим нагревом, при температуре 130°C в течение 72 ч до образования твердого осадка, который многократно промывали N,N'-диметилформамидом и отделяли от маточного раствора методом вакуумного фильтрования. Сушку проводили сначала при температуре 295 К в течение 72 ч, а затем в сушильном шкафу в течение 24 часов, где образец сушили при температуре 130; 200; 300; 350 и 400 °С.

Исследование пористой структуры полученных образцов проводили на анализаторе пористости Autosorb iQ фирмы Quantachrome Instr. Определение структурно-энергетических параметров образцов (см. таблицу 1) проводилось по изотермам стандартного пара азота при 77 К с использованием уравнений БЭТ, Кельвина и Дубинина-Радускевича.

Таблица 1. Основные структурно-энергетические характеристики образцов MOF Al-BTC, активированных при различных температурах

№	$T_{акт},$ °С	$W_0,$ см ³ /г	$E_0,$ кДж/моль	$x_0,$ нм	$a_0,$ ммоль/г	$S_{БЭТ},$ м ²	$W_s,$ см ³ /г	$S_{me},$ м ²	$W_{me},$ см ³ /г
1	130	0.51	14.59	0.82	14.66	1310.6	1.03	335.7	0.52
2	200	0.56	15.45	0.78	16.16	1422.9	1.09	326.4	0.53
3	300	0.60	15.32	0.78	17.27	1497.7	1.13	349.9	0.53

4	350	0.60	15.44	0.78	17.19	1478.3	1.13	356.9	0.53
5	400	0.56	15.67	0.77	16.18	1379.4	1.13	373.1	0.57

где W_0 - удельный объем микропор, E_0 - стандартной характеристической энергия адсорбции по бензолу, x_0 - радиус микропор, a_0 - предельная величина адсорбции азота, $S_{БЭТ}$ - удельная поверхность по методу БЭТ, W_s - суммарный объем пор, S_{me} - удельная поверхность мезопор, W_{me} - объем мезопор.

Как следует из данных таблицы 1, при повышении температуры активации от 130 до 350 °С наблюдается рост величин W_0 , a_0 и $S_{БЭТ}$, который затем сменяется падением в области температур 350 - 400 °С. Образцы, полученные при температуре активации 300 и 350 °С, характеризуются наибольшими значениями объема микропор, предельной величиной адсорбции азота, рассчитанными по уравнению Дубинина-Радушкевича, и удельной поверхности по БЭТ. Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что для получения оптимальной пористой структуры данного вида MOF наиболее предпочтительным является проведение активации в области температур 300 - 350 °С.

Следует также отметить, что наличие развитой пористой структуры MOF позволяет подбирать их для конкретных задач, в частности, в области адсорбции как высокоэффективных адсорбентов различных газов [2].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Батракова М.К., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю., Школин А.В., Ширяев А.А., Высоцкий В.В., Синтез и структурно - энергетические характеристики металлоорганической каркасной структуры MOF Al-BTC //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2017, Т. 53, № 6, С. 563-568.
2. Князева М.К., Цивадзе А.Ю., Соловцова О.В., Фомкин А.А., Прибылов А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Адсорбция метана в металлорганической каркасной структуре MOF Al-BTC //Физикохимия поверхности и защита материалов, 2019, Т. 55, № 1, С. 11-17.

ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ КЛЕТОЧНЫХ КЛАСТЕРОВ ИЗ КЛЕТОК МЛЕКОПИТАЮЩИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ И ПРИРОДНЫМ МИНЕРАЛОМ ГАЛЛУАЗИТОМ FORMATION OF THREE-DIMENSIONAL CELL CLUSTERS FROM MAMMALIAN CELLS MODIFIED BY MAGNETIC NANOPARTICLES AND THE NATURAL MINERAL HALLOYSITE

Рожина Э.В., Данилушкина А.А., Баташева С.Н., Ишмухаметов И.Р., Фахруллин Р.Ф.
Rozhina E.V., Danilushkina A.A., Batasheva S.N., Ishmukhametov I.R., Fakhrullin R.F.
Россия, Казанский федеральный университет, ИФМиб, НИЛ OpenLab
«Бионанотехнологии», rozhinaelvira@gmail.com

Формирование трехмерных кластеров из различных культур клеток млекопитающих актуально для клеточной биологии из-за возможного их применения в тестированиях противораковых препаратов [1], скрининга токсичности наноматериалов, а также понимания 3D развитие органов млекопитающих. Сфероиды в значительной степени имитируют микроокружение живых тканей *in vivo* [2]. Магнитные наночастицы в настоящее время широко применяются в биомедицине, терапии рака, тканевой инженерии благодаря их высокой биосовместимости и стабильности [3]. Второй тип нетоксичных и экологически

чистых наноматериалов с широким спектром потенциального использования - это нанотрубки галлуазита, которые представляют собой многослойные нанотрубки с внешним диаметром около 50 нм и внутренним диаметром 15 нм. Природный минерал галлуазит используется в качестве наносредств для переноса лекарств и ферментов в тканевой инженерии, а также для доставки противоопухолевых средств, в том числе тех, которые влияют на метастазирование.

Однако, несмотря на растущий интерес к применению сфероидов в качестве моделей органов человека в различных исследованиях, существует мало доказательств о влиянии наноматериалов на формирование сфероидов. Сфероиды могут приобретать новые свойства из-за их модификации наноматериалами, в частности, из-за способности манипулировать внешним магнитным полем. Нами были сформированы сфероиды из нескольких клеточных линий, используя природный минерал галлуазит и магнитные наночастицы для модификации отдельных клеток, впоследствии используемых для формирования многоклеточных кластеров (рисунок 1).

МНЧ (магнитные наночастицы) были приготовлены из водных растворов $FeCl_3$, в соответствии с методикой [4]. Затем МНЧ стабилизировали путем инкубации с катионным полиэлектролитом ПАГ (поли (аллиламин гидрохлорид) Mw 70 кДа) в течение 12 часов с последующей промывкой дистиллированной водой от избытка поликатиона. Характеристики наночастиц (дзета-потенциал и гидродинамический размер) были получены с использованием Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Суспензию МНЧ в NaCl (0,15 М) стерилизовали с использованием шприцевого фильтра Millipore 0,45 мкм перед экспериментальными процедурами. Концентрация магнитных наночастиц составляла 0,025 мг / мл. Клетки трипсинизировали, центрифугировали, супернатант удаляли и клетки суспендировали в растворе наночастиц в соотношении 10^6 клеток к 1 мл МНЧ-ПАГ. После 10 минут инкубации с легким встряхиванием клетки отделяли от несвязанных МНЧ центрифугированием (1500 об / мин в течение 5 минут) и трижды промывали буфером. Полученные функционализированные клетки были использованы для формирования сфероидов.

Нанотрубки галлуазита (Китай) в концентрации 10 мг / мл промывали деионизированной водой, стерилизовали этанолом (70%) и промывали 5 раз деионизированной стерильной водой. Клетки смешивали с нанотрубками природного минерала галлуазита (50 мкг на 100 000 клеток) в течение 1-2 мин и помещали в висющую каплю для образования сфероида.

Были использованы клетки рака легких человека (A549), рака шейки матки человека (Hela), рака печени человека (Hep3B), приобретенные в Американской коллекции типовых культур (ATCC, Rockville, Maryland, USA). Все клетки культивировали в стандартных условиях (5% CO_2 при 37 ° C) в минимальной среде Игла Альфа (α MEM) с добавлением 0,2 mM L-глутамин, 100 ед / мл пенициллина, 100 мкг / мл стрептомицина и 10% инактивированной бычьей сыворотки (РАА). Метод «висящей капли» был использован для образования сфероидов [5]. Клетки, модифицированные наноматериалами, культивировали в висящих каплях в течение 24-168 ч в увлажненной атмосфере с 5% CO_2 при 37 ° C.

Результаты: Распределение наноматериалов на поверхности и внутри сфероида, образованного из клеток A549, модифицированных нанотрубками MNPs-PAH и галлуазитами, было визуализировано с помощью гиперспектральной микроскопии (рисунок 1, Б). Показано, что оба типа наноматериалов проникают в клетки, предположительно, путем эндоцитоза (рисунок 1, В). Наноматериалы были обнаружены в эндосомах и фагосомах. Наличие нанотрубок в клетках не меняет клеточную структуру: клеточная полярность сохраняется, и нет признаков конденсации хроматина в ядре. Модификация клеток A549 двумя типами наноматериалов позволяет перемещать клетки с помощью постоянного магнита.

Трехмерная клеточная структура, благодаря своим особым характеристикам, таким как формирование внеклеточного матрикса, является более реалистичной моделью для оценки различных воздействий окружающей среды на живой организм, чем двумерная. Мы сравнили реакцию клеток, культивируемых в монослоях или сфероидах, на добавление МНЧ и

нанотрубок галлуазита путем измерения активности NO-синтазы. В контроле сфероидные культуры производили меньше оксида азота, чем однослойные культуры. МНЧ и нанотрубки природного минерала галлуазита, добавленные отдельно или одновременно, не вызывали значительного увеличения активности синтазы, в то время как в 3D культурах продукция NO различалась в зависимости от тестируемого наноматериала.

Таким образом, нами показана возможность формирования многоклеточных кластеров сфероидов с использованием сферических магнитных наночастиц и природного материала галлуазита стержневой формы. Также выявлено, что 3D сфероиды являются более чувствительной моделью при оценке токсичности различных субстратов.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и грантов РФФИ № проекта 18-34-00306 мол_а № проекта 18-44-160001.

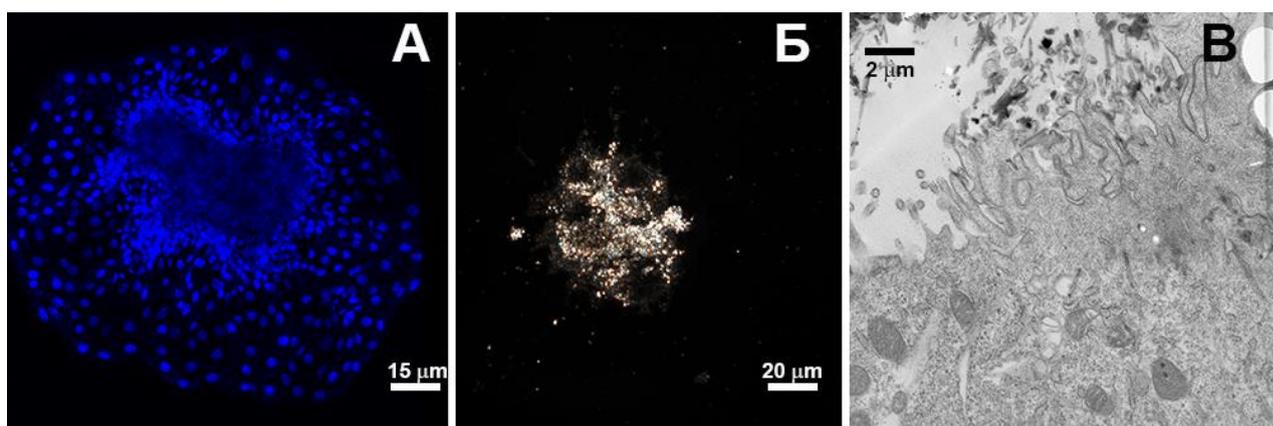


Рис. 1 Визуализация трехмерного многоклеточного кластера с использованием лазерной конфокальной микроскопии (А); визуализация многоклеточного кластера из клеток, модифицированных магнитными наночастицами и нанотрубками галлуазита с использованием темнопольной микроскопии (Б); визуализация сорбции наноматериалов клетками, с использованием просвечивающей электронной микроскопии (Б').

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ::

1. Theodoraki, M. A. Spontaneously-forming spheroids as an in vitro cancer cell model for anticancer drug screening / M.A. Theodoraki [et al.] // *Oncotarget*. - 2015. - №6. - P. 21255-21267.
2. Ivascu, A. Rapid Generation of Single-Tumor Spheroids for High-Throughput Cell Function and Toxicity Analysis / A. Ivascu, M. Kubbies // *J. Biomolecular Screening*. - 2006. - №11. - P.922-932.
3. Silva, L.H Magnetic targeting as a strategy to enhance therapeutic effects of mesenchymal stromal cells / L.H. Silva [et al.] // *Stem Cell Res. Ther.* - 2017. - №8. - P.58.
4. Dzamukova, M.R. Cell surface engineering with polyelectrolyte-stabilized magnetic nanoparticles: A facile approach for fabrication of artificial multicellular tissue-mimicking clusters / M.R. Dzamukova [et al.] // *Nano Research*. - 2015. - №8. - P.2515-2532.
5. Kelm, J.M. Method for generation of homogeneous multicellular tumor spheroids applicable to a wide variety of cell types / J.M. Kelm [et al.] // *Biotechnol. Bioeng.* - 2003. - №83. - P. 173–180.

ОТКРЫТЫЕ ТРАЕКТОРИИ И ТРАНСПОРТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В LaB_6 OPEN TRAJECTORIES AND TRANSPORT ANISOTROPY IN LaB_6

Анисимов М.А.¹, Богач А.В.^{1,2}, Самарин Н.А.¹, Воронов В.В.¹, Левченко А.В.³, Филипов В.Б.³, Шицевалова Н.Ю.³

Anisimov M.A.¹, Bogach A.V.^{1,2}, Samarin N.A.¹, Voronov V.V.¹, Levchenko A.V.³, Filipov V.B.³, Shitsevalova N.Yu.³

¹ Россия, Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН

² Россия, Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

³ Украина, Институт проблем материаловедения НАНУ, anisimov.m.a@gmail.com

В работе выполнено комплексное исследование гальваномагнитных характеристик (сопротивление, магнитосопротивление, эффект Холла) гексаборида лантана (LaB_6) в широком диапазоне температур 2–300К, в магнитных полях до 8Тл. Для изучения транспортной анизотропии, связанной с особенностями строения поверхности Ферми (ПФ), нами исследованы образцы в нескольких экспериментальных геометриях. Полученные данные позволили идентифицировать узкий диапазон углов $\Delta\varphi \approx -2 \div 24 \text{deg}$ ($\mathbf{I} \parallel [110]$ и $\mathbf{H} \parallel [001]$), отвечающих появлению открытых траекторий на ПФ.

В работе выполнено исследование транспортных свойств (удельное сопротивление, поперечное магнитосопротивление и эффект Холла) гексаборида лантана в диапазоне температур 2–300К в магнитных полях до 8Тл. Моноблочные кристаллы LaB_6 высокого качества были выращены методом вертикального бестигельного индукционного зонного плавления в атмосфере аргона [1]. Контроль качества образцов проводился с использованием электронного микроскопа, энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора, а также методами рентгеноструктурного анализа. Для измерения угловых зависимостей гальваномагнитных характеристик применялась оригинальная методика [1], обеспечивающая вращение образца с пошаговой фиксацией его положения в постоянном магнитном поле H_0 . Тем самым при вращении образца в диапазоне углов $-180 \div 180 \text{deg}$ ($\Delta\varphi \approx 1.8 \text{deg}$) вектор \mathbf{H} последовательно пересекает основные кристаллографические направления. Особое внимание уделялось выбору геометрии образцов LaB_6 . Исследования проводились на четырех различных образцах LaB_6 , вырезанных и смонтированных таким образом, чтобы векторы измерительного тока ($\mathbf{I} \parallel \mathbf{H}$) и магнитного поля были ориентированы вдоль $\mathbf{I} \parallel [110]$ и $[001]$, $[010]$; $\mathbf{H} \parallel [001]$, $[110]$ и $[001]$, $[00-1]$ соответственно. Последующая проверка методом рентгеноструктурного анализа показала, что возможное отклонение токовой плоскости от заданного направления для каждого образца не превышает 1deg .

Полученные данные угловых зависимостей сопротивления и холловского сопротивления (компоненты ρ_{xx} и ρ_{xy} тензора сопротивления) позволили (i) зарегистрировать появление особых точек–сингулярностей в узком диапазоне углов $\Delta\varphi \approx -2 \div 24 \text{deg}$ в полях выше 2Тл, воспроизводимых при трансляции на 180deg . При этом (ii) характер наблюдаемых на зависимостях $\rho_{xx}(\varphi, T_0, H_0)$ и $\rho_{xy}(\varphi, T_0, H_0)$ особенностей оказывается противоположным, т.е. узкому максимуму на одной кривой соответствует минимум на другой и наоборот. Кроме того, (iii) температурный интервал существования сингулярностей $T < 30 \text{K}$ соответствует закрытию канала фононного рассеяния и переходу к рассеянию на примесях [режим остаточного сопротивления $\rho_0(\text{LaB}_6) \approx 1.7 \cdot 10^{-8} \text{Om} \cdot \text{cm}$]. Учитывая результаты (i)-(iii), представляется естественным связать их с особенностями строения поверхности Ферми, в частности, с появлением открытых траекторий [2]. Действительно, выполненные исследования эффекта де Гааза – ван Альфена [3], а также данные ARPES [4] показывают, что ПФ для RB_6

сформирована из эллипсоидов с центром в точке X зоны Бриллюэна, связанных между собой узкими перемычками. Таким образом, в зависимости от выбора токовой ориентации вращение магнитного поля может приводить к изменению топологии траектории электрона с переходом от замкнутых к открытым направлениям.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Lobanova I., Glushkov V., Sluchanko N., Demishev S. Macroscopic evidence for Abrikosov-type magnetic vortices in MnSi A-phase // Sci. Rep., 2016, vol. 6 P. 22101.
2. Lifshiz I.M., Kaganov M.I. III. Some problems of the electron theory of metals // Sov. Phys. Uspekhi., 1966, vol. 8 P. 805.
3. Onuki Y., Umezawa A., Kwok W.K., Grabtree G.W., Nishimara M., Yamazaki T., Omi T., Komatsubara T. High-field magnetoresistance and de Haas-van Alphen (dHvA) effect in antiferromagnetic PrB₆ and NdB₆ // Phys. Rev. B., 1989, vol. 40 P. 11195.
4. Frantzeskakis E., Jong N., Zhang J.X., Zhang X., Li Z., Liang C.L., Wang Y., Varykhalov A., Huang Y.K., and Golden M.S. Insights from ARPES on the metallic states of YbB₆ (001): E(k) dispersion, temporal changes and spatial variation // Phys. Rev. B., 2014, vol. 90 P. 235116.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И ФОТОНОВ В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУРАХ DISTRIBUTION OF ELECTRONS AND PHOTONS IN LIQUID CRYSTALLINE NANOSTRUCTURES

Скоркин В.М.

Skorkin V.M.

Россия, ИЯИ РАН, skorkin@inr.ru

В последнее время активно исследуются магнитоактивные наноконпозиты, в том числе на основе редкоземельных металлов с целью создания нанодисперсных частиц для биодоставки лекарств и визуализации биологических объектов на клеточном и молекулярном уровне [1-2]. Синтез нанодисперсных структур основан на гидролитическом методе соосаждения металлов в водном растворе природного полимера [3]. Использование органических полимерных матриц обеспечивает биосовместимость препаратов и контролируемость физических, химических и биологических свойств нанодисперсных частиц и их магнитных характеристик.

В работах [4-5] исследованы физические и биологические свойства наноконпозитных частиц с жидкокристаллической структурой комплекса (ДНК-Gd) для применения в качестве источников вторичного фотонного и электронного излучения для нейтрон-захватной терапии онкологических заболеваний.

Жидкокристаллические частицы ДНК-Gd, цилиндрической формы объёмом 0.1 мкм³ содержат ~ 10⁴ двухцепочечных молекул ДНК, длиной около 500 нм. На рисунке 1 схематически изображен процесс излучения и распространения в жидкокристаллической структуре ДНК-Gd вторичных электронов, гамма квантов и рентгеновского излучения от радиационного захвата нейтронов.

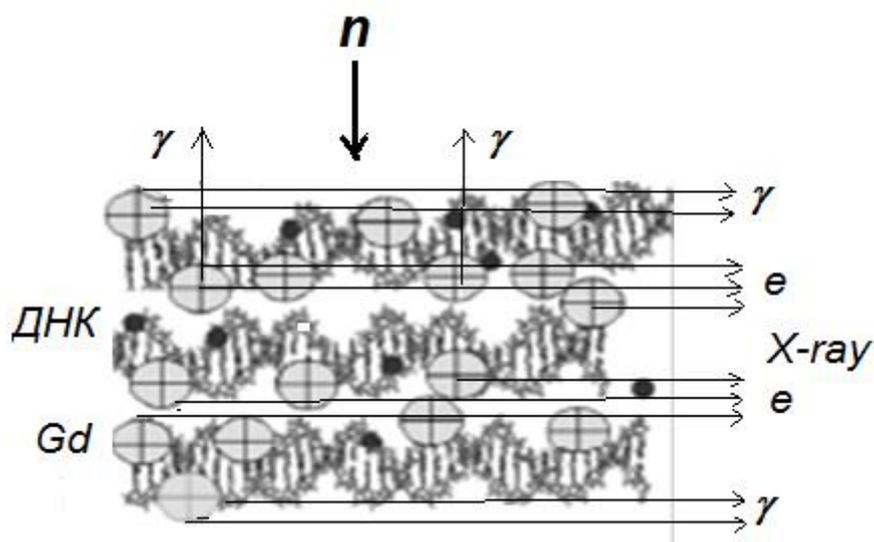


Рис.1 Структура жидкокристаллического комплекса (ДНК-Gd).

Цепочки структуры ДНК-Gd шириной 2 нм расположены на расстоянии 3-5 нм друг от друга и имеют на каждый нуклеотид 1.5 иона Gd^{3+} , которые образуют парамагнитные центры вдоль цепочек.

В процессе облучения нейтронами биологических объектов содержащиеся в наноструктурах ДНК-Gd ионы Gd^{3+} генерируют вторичные конверсионные и Оже электроны, а также фотоны, которые поражают раковые клетки. При этом часть фотонов и электронов поглощается в самих жидкокристаллических частицах. Однако, при распространении вдоль цепочек ДНК-Gd вторичного излучения поглощается существенно меньше за счёт эффекта каналирования [6], который увеличивает пробег Оже электронов. Дополнительно возникает рентгеновское излучение от пролетающих вдоль цепочки парамагнитных центров Gd^{3+} конверсионных электронов [7].

Эти эффекты увеличивают радиобиологическую эффективность поражения раковых клеток вторичным излучением от радиационного захвата нейтронов частицами ДНК-Gd при их соответствующей ориентации. Ориентацию жидкокристаллических наноструктур ДНК-Gd можно изменять с помощью однородного магнитного поля и таким образом управлять степенью воздействия радиационного излучения на клетки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Башкиров Л.А., Красовская Л.И., Великанова И.А. и др., Кристаллическая структура и магнитные свойства ферритов системы $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Si_xO_{19}$ //Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ, 2011, № 3. С.43- 49.
2. Urusov A.E., Petrakova A.V., Zherdev A.V. et al., Application of magnetic nanoparticles in immunoassay//Nanotechnologies in Russia, 2017, № 11-12. P.471-479.
3. Гервальд А.Ю., Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Синтез магнитсодержащих полимерных микросфер//Успехи химии, 2010, том 79. № 3. С.249-260.
4. Akulinichev S.V. and Skorkin V.M., A neutron activation study of DNA-Gd nanocrystals//Journal of Surface Investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques, 2008, vol. 2. № 6. P.890-893.
5. Yevdokimov Yu.M., Salyanov V.I., Akulinichev S.V. et al, Novel biomaterial for NCT—“rigid” particles of (DNA-gadolinium) liquid-crystalline dispersions//Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology, 2011, vol. 2. С.281-292.
6. Линдхард Й., Влияние кристаллической решетки на движение быстрых заряженных частиц//Успехи физических наук. 1969. Т. 99. Вып. 2 .

ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕМПЕРАТУРА В НАНО СИСТЕМАХ EFFECTIVE TEMPERATURE OF NANO SYSTEMS

Соболев С.Л.^{1,2}

Sobolev S.L.

¹ Россия, ИПХФ РАН, e-mail sobolev@icp.ac.ru

² Россия, СамГТУ

При разработке новых технологий и создании современных устройств микроэлектроники, содержащих нано размерные элементы, существенное значение имеет умение адекватно предсказать тепловые нагрузки, испытываемые этими элементами во время их работы. Известно, что на нано масштабах процессы теплопереноса не могут быть описаны в рамках классической термодинамики неравновесных процессов, основанной на принципе локального равновесия, и требуются специальные модели, учитывающие отклонение процесса от локального равновесия [1-4]. В неравновесных системах с тепловым потоком обычно используют кинетическую температуру T , которая определяется средней кинетической энергией молекул. Однако такая температура не описывает полностью состояние системы, т.к. не зависит от степени отклонения от локального равновесия определяемого величиной теплового потока.

Неравновесная энтропия в 1D системы с тепловым потоком Q имеет вид [1]

$$S^{neq} = S^{eq} - \frac{1}{2}(1+q) \ln(1+q) - \frac{1}{2}(1-q) \ln(1-q) \quad (1)$$

где $q = Q/cvT$ - безразмерный тепловой поток, c – теплоемкость, v – групповая скорость носителей тепла (фононов), T – кинетическая температура. Следует заметить, что уравнение (1) аналогично выражению для энтропии равновесной квантовой системы спинов в магнитном поле, где роль q играет параметр $2E/N\varepsilon$, где E – энергия системы, N – число частиц в системе, ε - разница энергий между уровнями [3].

Соответствующая эффективна (неравновесная) температура θ определяется в виде

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial S^{neq}}{\partial E} \right)_Q$$

После ряда преобразования получим

$$\theta = T \left(1 + \frac{q}{2} \ln \frac{1+q}{1-q} \right)^{-1} \quad (2)$$

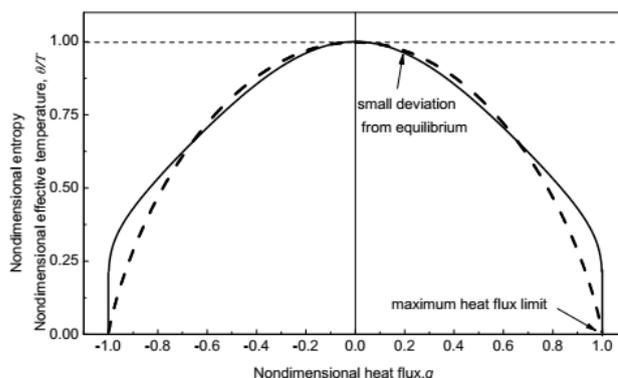


Рис.1 Неравновесная энтропия (пунктирная линия) и эффективная температура (сплошная линия) как функции безразмерного теплового потока (параметра порядка) q .

Неравновесная энтропия (1) и эффективная температура (2) представлены на рис.1 как функции q . При $q = 0$, т.е. в равновесии, как и ожидалось $\theta = T$ и $S^{neq} = S^{eq}$. При максимальном отклонении от равновесия $q \rightarrow 1$, $\theta \rightarrow 0$ и $S^{neq} \rightarrow 0$. Безразмерный тепловой поток q играет роль аналогичную параметру порядка: в равновесии, когда движение носителей тепла полностью беспорядочно (термолизировано), $q = 0$, в то время как вдали от равновесия, т.е. при полностью упорядоченном движении носителей тепла, $q = 1$ [2].

Другой подход основан на двухтемпературном представлении, когда группе частиц, движущихся в различных направлениях, приписывалась своя собственная неравновесная температура T_1 и T_2 . В этом случае уравнения для T_1 и T_2 принимают вид [1-4]

$$v \frac{\partial T_1}{\partial x} + \frac{\partial T_1}{\partial t} + (T_1 - T_2)/\tau = 0 \quad (3)$$

$$v \frac{\partial T_2}{\partial x} - \frac{\partial T_2}{\partial t} + (T_1 - T_2)/\tau = 0 \quad (4)$$

где

$$T_1 = T + Q/cv \quad T_2 = T - Q/cv \quad (5)$$

Несмотря на то, что T , T_1 и T_2 подчиняются гиперболическому уравнению переноса граничные и начальные условия для этих температур могут различаться.

Степень отклонения от равновесия в рассматриваемой системе с температурами T_1 и T_2 может характеризоваться средним геометрическим значением этих температур $\theta_g = (T_1 T_2)^{1/2}$, которое, как это следует из уравнений (28), удовлетворяет соотношению [1,2]

$$\theta_g = [T^2 - Q^2/(cv)^2]^{1/2} \quad (6)$$

В равновесии $Q=0$ и величина θ_g имеет максимальное значение, равное равновесной температуре T . При отклонении системы от равновесия тепловой поток увеличивается, что приводит к уменьшению θ по сравнению с равновесной величиной T . Когда $|Q| \rightarrow Q^{\max}$, что соответствует движению всех носителей энергии в одном направлении, величина θ стремится к своему минимальному значению $\theta^{\min} = 0$. При не больших отклонениях от равновесия, т.е. когда разница между θ_g и T не велика, уравнение (6) можно преобразовать к виду $\theta^{-1} = T^{-1} + Q^2/2(Cv)^2 T^3$, который соответствует зависимости неравновесной температуры от теплового потока, полученной в рамках расширенной необратимой термодинамике. Таким образом, среднее геометрическое значение температур разнонаправленных потоков энергии в неравновесной системе $\theta = (T_1 T_2)^{1/2}$ может играть роль эффективной неравновесной температуры, квадрат которой характеризует степень отклонения системы от равновесия в зависимости от величины теплового потока. Отличие температур потоков носителей энергии от равновесных значений играет наиболее важное значение при теплопереносе в тонких (нано) пленках и на границе раздела двух сред, когда баллистическая компонента переноса начинает доминировать над диффузионной. В частности, этот эффект следует учитывать при формулировке краевых задач теплопереноса в неравновесных системах, когда граничные условия могут быть выражены в терминах неравновесной температуры, а уравнения теплопереноса в объеме фаз – в терминах равновесной температуры.

Представим эффективную температуру (6) как функцию безразмерного теплового потока:

$$\theta_g = T(1 - q^2)^{1/2} \quad (7)$$

что показано на рис.1 сплошной кривой. Отношение θ_g/T характеризует степень хаотизации (термолизации) движения носителей тепла. В равновесии когда $q=0$, имеем $\theta_g/T=1$, а при максимальном отклонении от равновесия $q=1$, получим $\theta_g/T=0$. Таким образом, отношение θ_g/T , в противоположность q , может быть названо параметром "беспорядка".

Следует отметить, функции кинетической температуры T в неравновесной системы с ненулевым тепловым потоком ведут себя аналогично "реальной" T_{real} температуре и масштабному параметру dT_{MD}/dT_{real} в равновесных система при низких температурах, когда квантовые эффекты начинают играть существенную роль [6,7]. На рис.5 представлены зависимости эффективной температуры θ и параметра $dT/d\theta$ как функции кинетической температуры в сравнении с молекулярно динамическими расчетами [4,5]. Дело в том, что в квантовых системах при температуре выше температуры Дебая все моды возбуждаются примерно одинаково, а при низких температурах происходит "замораживание" высокочастотных мод вследствие квантовых эффектов [6,7]. Это "замораживание" уменьшает реальную квантовую температуру по сравнению с МД температурой, так что разница между ними увеличивается при низкой температуре из-за увеличения квантовых эффектов [4,5].

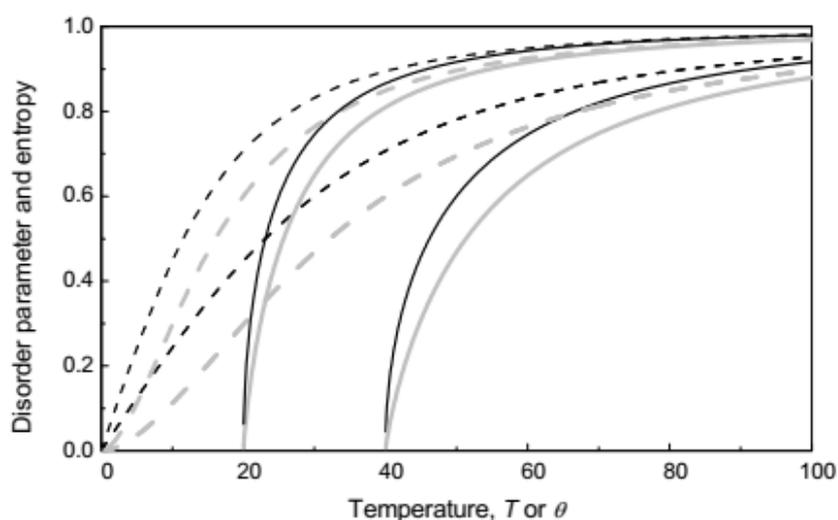


Рис.2 Параметр беспорядка θ_g/T как функция эффективной температуры θ (пунктирные черные кривые) и кинетической температуры T (сплошные черные кривые). Безразмерная энтропия как функция эффективной температуры θ (пунктирные серые кривые) и кинетической температуры T (сплошные серые кривые).

В неравновесных системах различие между кинетической температурой T и эффективной температурой θ возникает из-за наличия теплового потока, который является следствием упорядоченного движения частиц, переносящих энергию. С увеличением теплового потока движение носителей энергии становится более упорядоченным, и, следовательно, упорядоченная доля локальной плотности энергии увеличивается, а неупорядоченная (термализованная) доля уменьшается. В таком случае эффективная температура θ уменьшается по сравнению с T , поскольку θ пропорциональна неупорядоченной (термализованной) части внутренней энергии, тогда как T пропорциональна полной (упорядоченной плюс неупорядоченной) локальной плотности энергии. Таким образом, при значительных отклонениях от равновесия упорядоченная (нетермализованная) фракция плотности энергии не вносит вклад в значение эффективной температуры θ . Это выглядит как «замораживание» нетермализованной фракции по отношению к θ при большом

отклонении от равновесия, аналогично замораживанию высокочастотных мод в равновесных системах из-за квантовых эффектов при низкой температуре [6,7]. Таким образом, аналогичные эффекты определяют поведение как неравновесных систем в пределе максимального теплового потока, так и равновесных квантовых систем в пределе низких температур.

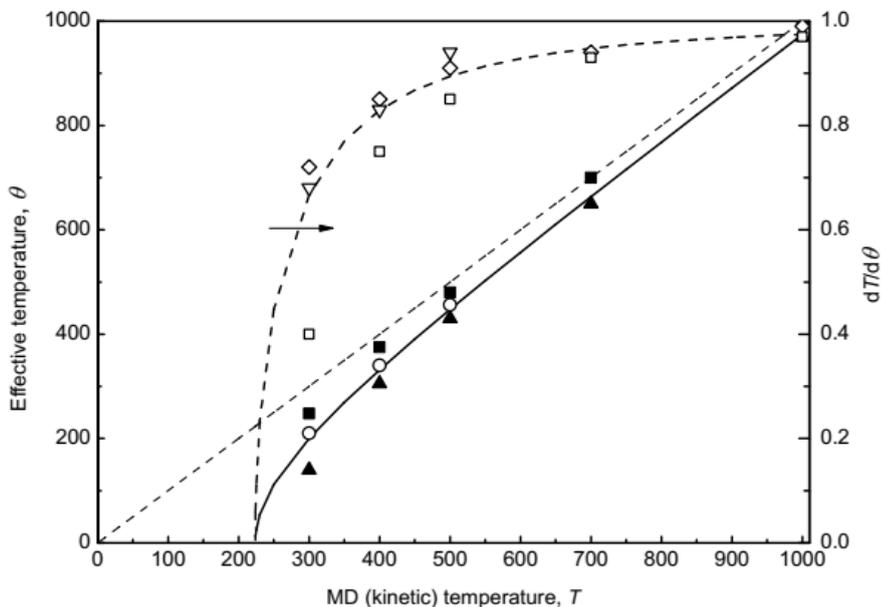


Рис.3 Эффективная температура θ (сплошная линия) – левая ось и параметр $dT/d\theta$ (правая ось) vs T в сравнении с молекулярно динамическими расчетами [6,7].

Таким образом, процесс теплопереноса в нано системах происходит при сильном отклонении от локального термодинамического равновесия, который не может быть описан в рамках классической термодинамики, а требует специальных локально неравновесных подходов. В таких условиях состояние системы может быть описано двумя температурами: кинетической, которая пропорциональна локальной плотности энергии, и эффективной, которая служит критерием отклонения системы от локального равновесия. При релаксации системы к равновесию обе температуры стремятся к классической термодинамической температуре равновесной системы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sobolev S.L. Hyperbolic heat conduction, effective temperature, and third law for nonequilibrium systems with heat flux// Phys. Rev. E 2018, v. 97. P. 022122-13.
2. Sobolev S.L., Discrete space-time model for heat conduction: Application to size-dependent thermal conductivity in nano-films// Int. J. Heat and Mass Trans. 2017, v. 108. P. 933–939.
3. Sobolev S.L., Effective temperature in nonequilibrium state with heat flux using discrete variable model// Phys. Lett. A 2017, v. 381. P. 2893-2897.
4. Sobolev S.L., On hyperbolic heat-mass transfer equation // Int. J. Heat and Mass Trans. 2018, v. 122. P. 629–630.
5. Кемпер Ф, Путь в современную физику, Мир, Москва, 1972.
6. Gomes C.J., Madrid M., Goicochea J.V., Amon C.H., In-plane and out-of-plane thermal conductivity of silicon thin films predicted by molecular dynamics// J. Heat Transf. (2006) v. 128. P. 1114 - 1121.
7. Wang S.-C., Liang X.-G., Xu X.-H., Ohara T., Thermal conductivity of silicon nanowire by nonequilibrium molecular dynamics simulations// J. App. Phys. 2009, v. 105. P. 014316-5.

**МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ
AlFeNiLa, ПОДВЕРГНУТЫХ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКЕ
MICROSCOPIC RESEARCH OF AMORPHOUS ALLOYS
AlFeNiLa EXPOSED TO MAGNETIC PULSE PROCESSING**

Вирюс А.А.¹, Каминская Т.П.², Шипко М.Н.³, Бахтеева Н.Д.⁴, Коровушкин В.В.⁵,
Савченко А.Г.⁵, Степович М.А.⁶, Савченко Е.С.⁵, Тодорова Е.В.⁴

Virus A.A., Kaminskaya T.P., Shipko M.N., Bakhteeva N.D., Korovushkin V.V.,
Savchenko A.G., Stepovich M.A., Savchenko E.S., Todorova E.V.

¹Россия, Институт экспериментальной минералогии им. Академика Д.С. Коржинского
РАН, amukhanova@mail.ru

²Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ktp53@mail.ru

³Россия, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
michael-1946@mail.ru

⁴Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
nbach@imet.ac.ru

⁵Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
krvsch@mail.ru

⁶Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
m.stepovich@rambler.ru

Исследован аморфный сплав $Al_{85}Fe_7Ni_5La_3$ в виде фольги толщиной 20 мкм, полученный методом спиннингования, до и после магнитоимпульсной обработки (МИО) [1, 2]. Исследовались исходные образцы и образцы, подвергнутые воздействию 10, 20, и 30 магнитными импульсами. Структура и элементный состав образцов изучались в растровом электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCAx-sight. Более мелкие детали поверхности сплава исследовались методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа SMENA-A, платформа «Solver», ЗАО «НТ-МДТ», Россия, в полуконтактном и контактном режимах при комнатной температуре.

Топологии поверхностей сплава на матовой и блестящей стороне различаются. Блестящая сторона – гладкая и гораздо более однородная. Сравнение топологии поверхности блестящей стороны исходного образца и образца после воздействия 30 импульсов показывает, что при воздействии импульсного магнитного поля поверхность становится ярко выраженной, однородно структурированной. Средний размер структурного элемента поверхности составляет около 60 нм. Сравнение воздействия 20 и 30 импульсами на топологию поверхности сплава позволяет сделать вывод о том, что при воздействии 30 импульсами поверхность становится более сглаженной и часть пор затягивается. Установлен характер изменения магнитных свойств и сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров аморфного сплава $Al_{85}Fe_7Ni_5La_3$ в зависимости от условий магнитоимпульсной обработки.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Староверов Б.А., Степович М.А., Шипко М.Н. Автоматизация процессов импульсной магнитной обработки металлов и прецизионных сплавов // Промышленные АСУ и контроллеры, 2011, № 8. С.1-4.

2. Шипко М.Н., Степович М.А., Староверов Б.А., Костюк В.Х. Влияние слабых низкочастотных импульсных магнитных полей на физико-механические свойства металлов и прецизионных сплавов // Промышленные АСУ и контроллеры, 2012, № 1. С.2-6.

**ПРИМЕНЕНИЕ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СЛОЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ НА РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ ПОДЛОЖКАХ
APPLICATION OF BUFFER LAYERS FOR GROWTH OF A MONOCRYSTAL GALLIUM ARSENIDE LAYER ON RADIATION-RESISTANT SUBSTRATES**

Сушков А.А., Павлов Д.А., Шенгуров В.Г., Денисов С.А., Чалков В.Ю., Байдусь Н.В., Рыков А.В., Крюков Р.Н.

Sushkov A.A., Pavlov D.A., Shengurov V.G., Denisov S.A.,
Chalkov V.Yu., Baidus N.V., Rykov A.V., Kryukov R.N.

*Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
sushkovartem@gmail.com*

В электронных системах управления ядерной энергетикой, в авиакосмической и военной промышленности в качестве основы для интегральных микросхем (ИМС) используются радиационно-стойкие подложки. Кремний на сапфире (КНС) и кремний на изоляторе (КНИ) являются широко известными реализациями данных структур. Одна из актуальных задач в настоящее время – увеличение быстродействия ИМС, в частности и на радиационно-стойких подложках. Способ решить – разработать новые оптические межсоединения [1]. Одна из трудностей такого подхода заключается в создании гибридных гетеролазеров A^3B^5 , в которых полупроводники способные эффективно излучать свет будут выращены на радиационно-стойких подложках. Верхним слоем подложек КНС и КНИ является Si. Принимая во внимание, что рост полупроводников группы A^3B^5 на точно ориентированных подложках Si (001) с использованием буферных слоев [2] хорошо изучен, представляется логичным перенести технологию на КНС и КНИ подложки. Для инфракрасной области спектра предлагается использовать напряженные InGaAs/GaAs квантовые ямы (КЯ) на буферных слоях GaAs/AlAs/GaAs/AlAs/Ge и подложках Si/Al₂O₃ (КНС) и Si/SiO₂/Si (КНИ). Для того чтобы получать высокого оптического качества InGaAs/GaAs КЯ необходимо сначала отработать технологию роста буферного слоя Ge, а затем и слоя GaAs на таких подложках с минимальными значениями плотности прорастающих дефектов и шероховатости поверхности.

В настоящей работе представлены результаты исследования оптических и структурных свойств слоя GaAs толщиной 1200 нм, выращенного на системе буферных слоев AlAs/GaAs/AlAs/Ge с толщинами 10/50/10/1700 нм и подложке Si/Al₂O₃(1102), структурных свойств и морфологии поверхности буферного слоя Ge, выращенного на подложке Si/SiO₂/Si, а также исследования поперечного среза подложек Si/SiO₂/Si. В обеих структурах буферный слой Ge выращивался методом газофазного осаждения с разложением моногермана (GeH₄) на «горячей проволоке» [3], а A^3B^5 слои методом МОС-гидридной эпитаксии на установке AIX 200RF. Оптическое качество эпитаксиального слоя GaAs исследовано с помощью спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Структурные и аналитические исследования проведены с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) соответственно на электронном микроскопе JEOL JEM-2100F (200 кВ) с энергодисперсионным детектором Oxford Instruments X-MAX. Морфология поверхности образцов исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver Pro в полуконтактном режиме, с использованием зондов HA NC (НТ-МДТ, г. Зеленоград, Россия). Структурные характеристики буферного слоя

Ge, выращенного на подложке Si/SiO₂/Si, исследовались также методами рентгеновской дифрактометрии и дифракции на отражение.

Исследования поперечного среза образца GaAs/AlAs/GaAs/AlAs/Ge/Si/Al₂O₃(1 $\bar{1}$ 02) на просвечивающем электронном микроскопе показали, что верхний слой GaAs имеет монокристаллическую структуру. Дефекты, образующиеся вблизи гетерограницы AlAs/Ge и распространяющиеся к поверхности, частично запираются между прослойками AlAs. Результаты энергодисперсионного анализа демонстрируют, что слой AlAs предотвращает взаимную диффузию атомов Ge, Ga и As между слоями GaAs и Ge, что согласуется с результатами в других работах [2]. Положительные эффекты, связанные с введением буферных слоев AlAs/GaAs/AlAs, объясняются сильной энергией связи пары атомов Al-As. Плотность дислокаций в верхнем слое GaAs, выявленных с использованием селективного травления, оценивалась методом подсчета ямок травления на изображении, полученном с помощью АСМ. Значение количества ямок травления равно $9 \cdot 10^7$ см⁻², что сопоставимо с результатами для образцов, выращенных на Si подложках [4]. Карты спектров фотолюминесценции, полученные при 300 К, демонстрируют однородность выращенного верхнего слоя GaAs по площади подложки: среднее значение максимума длины волны составляет (862.3 ± 0.7) нм, а полной ширины пика на полувысоте (ПШПВ) – (26.7 ± 1.1) нм. Значение последнего параметра близко к ПШПВ для нелегированного слоя GaAs, выращенного на подложке GaAs – (21.3 ± 0.1) нм и на буферных слоях AlAs/GaAs/AlAs/Ge и подложке Si – (28.8 ± 0.5) нм, что говорит о достаточно высоком оптическом качестве слоя GaAs на подложке КНС. Сдвиг максимума спектра ФЛ в направлении коротких длин волн является типичным для GaAs, выращенного на Ge и Ge/Si подложках.

Исследования поперечного среза подложек КНИ на просвечивающем электронном микроскопе показали, что верхний слой Si имеет близкую к атомарно-гладкой поверхность. На ПЭМ-изображениях не было обнаружено контраста, связанного с дефектами. Эти результаты указывают на то, что такие подложки могут быть использованы для роста на них лазерных структур через буферные слои.

Исследования слоя Ge на подложке КНИ демонстрируют следующие результаты. По своей кристаллической структуре слой Ge выращенный на подложке КНИ методом «горячей проволоки» является монокристаллическим, что подтверждается наличием точечных рефлексов и Кикучи линий на соответствующих электронограммах. Значение полуширины кривой качания слоя Ge (004) в данном образце составило $641''$, что в три раза больше, чем для слоя Ge на подложке Si [5]. Среднеквадратичная шероховатость поверхности слоя Ge на подложке КНИ равна 24 нм, что на два порядка больше, чем для аналогичного слоя на подложке Si [5]. Высокая шероховатость поверхности, а также низкое кристаллическое качество слоя Ge на подложке КНИ указывают на необходимость дальнейших исследований с целью подобрать оптимальные параметры роста слоя Ge на подложке КНИ методом «горячей проволоки».

Результаты данной работы указывают на возможность выращивания напряженных InGaAs/GaAs КЯ на подложках КНС и КНИ с использованием буферных слоев AlAs/GaAs/AlAs/Ge для создания светоизлучающих структур на радиационно-стойких подложках. Это мотивирует на дальнейшие исследования с целью получения слоев GaAs и Ge более высокого структурного качества на подложках КНИ и КНС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-32-00636 – МОС-гидридная эпитаксия и измерения ФЛ) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 16.7443.2017/БЧ).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Creazzo T., Marchena E., Krasulick S.B., Yu P.K.L., Orden D.V., Spann J.Y., Blivin C.C., He L., Cai H., Dallesasse J.M., Stone R.J., Mizrahi A., Integrated tunable CMOS laser//Opt. Express.,

- 2013, volume 21. No. 23. P.28048-28053.
2. Baidus N., Aleshkin V., Dubinov A., Kudryavtsev K., Nekorkin S., Novikov A., Pavlov D., Rykov A., Sushkov A., Shaleev M., Yunin P., Yurasov D., Krasilnik Z., MOCVD Growth of InGaAs/GaAs/AlGaAs Laser Structures with Quantum Wells on Ge/Si Substrates//Crystals, 2018, volume 8. No. 8. P.311.
 3. Shengurova V.G., Denisova S.A., Chalkova V.Yu., Buzynina Yu.N., Drozdova M.N., Buzynina A.N., Yunina P.A., Thin Single-Crystal Ge Layers on 2" Si Substrates//Technical Physics Letters, 2015, volume 41. No. 1. P.36-39.
 4. Rykov A.V., Dorokhin M.V., Vergeles P.S., Kovalskiy V.A., Yakimov E.B., Ved' M.V., Baidus N.V., Zdoroveyshchev A.V., Shengurov V.G., Denisov S.A., Structural investigation of light-emitting A3B5 structures grown on Ge/Si(100) substrate//J. Phys.: Conf. Ser., 2018, volume 1124. P.022037.
 5. Шенгуров В.Г., Бузынин Ю.Н., Бузынин А.Н., Байдусь В.Н., Денисов С.А., Чалков В.Ю., Сушков А.А., Павлов Д.А., Дроздов М.Н., Нежданов А.В., Юнин П.А., Трушин В.Н., Эпитаксиальные подложки GaAs/Ge/Si//Материалы XXI Международного симпозиума «Нанозифика и нанозлектроника», 2017, том 2. С.770-771.

**АГРЕГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ZnO В РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ
AGGREGATION OF ZnO NANOPARTICLES IN ELECTROLYTE SOLUTIONS**

Цзэлинь С., Годымчук А.Ю.

Xu Zelin, Anna Godymchuk

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30,
Томск, 634050, Россия, 952892522@qq.com*

Исследование агрегационных свойств наночастиц в водных суспензиях является неотъемлемой задачей при разработке методов так называемых «мокрых» методов анализа дисперсионных свойств промышленных наночастиц, к которым относятся метод лазерной дифракции, динамическое рассеяние света и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой [1,2]. При этом показано, что агрегация наночастиц сильно зависит от способа приготовления суспензии: метода перемешивания, рН среды, концентрации и размера наночастиц, а также природы и концентрации ПАВ [3,4] в разных работах продемонстрировано, что незначительные добавки электролитов могут значительно как усилить, так и ослабить взаимодействие частиц друг с другом [5,6]. Однако, в силу большого разнообразия наночастиц до сих пор данных о влиянии концентрации и вида электролита не достаточно для практического использования. Целью работы являлось показать влияние концентрации и валентности иона из раствора электролита на агрегацию наночастиц в водных суспензиях.

В качестве наночастиц использовали плазмохимические нанопорошки оксида цинка (производитель: Plasmachem, Германия) со средним размером 14 и 25 нм (обозначение в работе: ZnO-14 и ZnO-25). В работе готовили водные суспензии наночастиц на основе водных растворов NaCl и CaCl₂ с концентрацией катионов 0...500 мМ с содержанием частиц в суспензии 0.2% и 0.08%, соответственно для ZnO-14 и ZnO-25. Суспензии обрабатывались ультразвуком в ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) в течение 30 минут. Затем в приготовленных суспензиях исследовали седиментационные и дисперсионные свойства.

Седиментационную устойчивость наночастиц определяли по изменению коэффициента светопропускания ($\Delta T, \%$) в течение часа при 430 нм на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония). При измерениях не допускали перемешивание суспензии.

Дисперсионные свойства оценивали по изменению среднего размера агрегатов ($d_{\text{ср, нм}}$), рассчитанному из распределения частиц по размерам, полученном с помощью метода лазерной дифракции на лазерном дифрактометре SALD-7101 (Shimadzu, Япония, лазер с длиной волны 200.00 нм). При измерении суспензия непрерывно обрабатывалась ультразвуком (50 Вт) и перемешивалась механически. Измерения не менее трех распределений проводили в течение 5 минут.

Эксперимент, включающий приготовление растворов, суспензий и измерения, повторяли два раза.

В работе экспериментально показано, что седиментационная устойчивость и дисперсионные свойства выбранных наночастиц зависят как от вида, так и от концентрации катиона в растворе электролита. При увеличении концентрации электролитов до определенного значения седиментационная устойчивость суспензий возрастает для обоих порошков, о чем свидетельствует уменьшение величины ΔT (рис.1). Например, в содержании 5 мМ растворе Na^+ (рис.1а) и в 0.5 мМ растворе Ca^{2+} (рис.1б) величина ΔT для ZnO-25 уменьшается в 2 раза по сравнению с суспензией без добавления солей. При этом различие во влиянии природы катиона отмечено только в концентрационном интервале 0,5...50 мМ: в присутствии Na^+ образуются более устойчивые суспензии, чем в Ca^{2+} -растворе независимо от их концентрации. Например, ΔT в суспензии ZnO-14 составляет 2% и 6%, соответственно, для 0,5 мМ растворов Na^+ и Ca^{2+} , т.е. седиментационная устойчивость наночастиц в Na^+ -соли в 4 раза выше. При увеличении концентрации Na^+ и Ca^{2+} до 500 мМ частицы начинают очень быстро осаждаться в течение часа: независимо от исходного размера частиц и вида катиона ΔT в обеих суспензиях составляет ~8%.

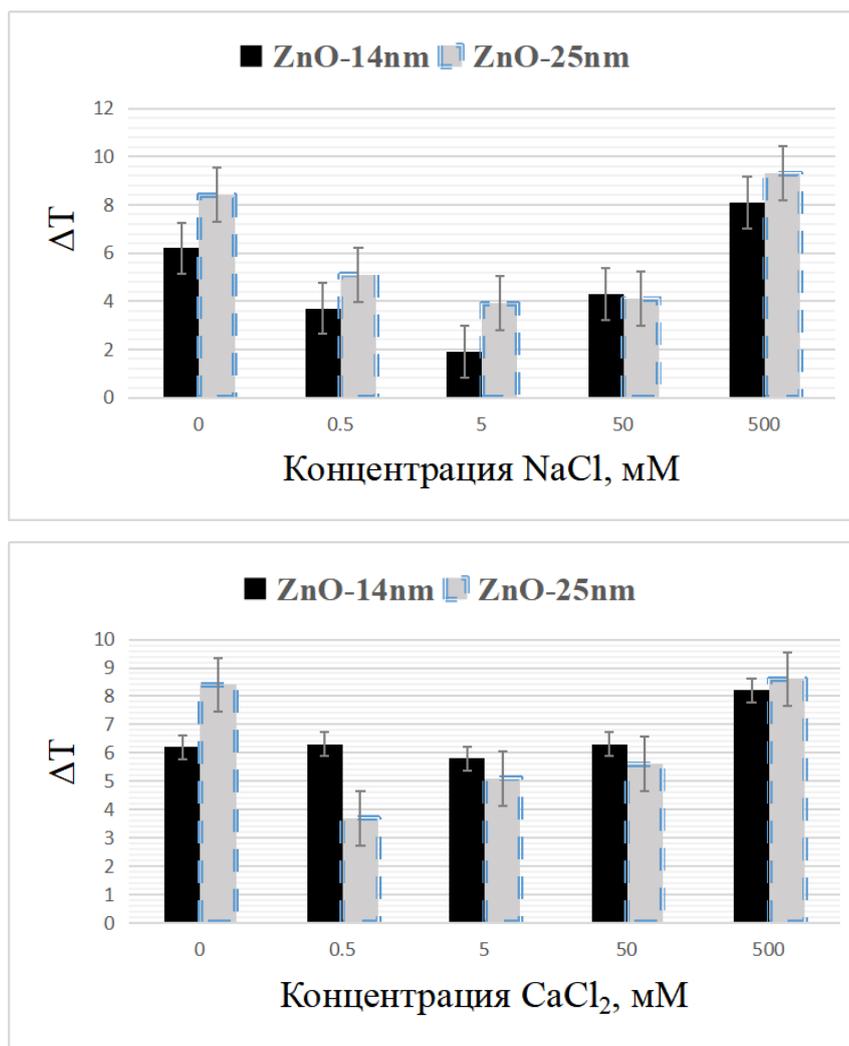


Рис.1 Изменение коэффициента светопропускания (ΔT , %) суспензий наночастиц при разной концентрации Na^+ (а) и Ca^{2+} (б).

Согласно полученным результатам, аналогичная закономерность наблюдается для дисперсионных свойств: размер агрегатов d_{cp} уменьшается до некоторой пороговой концентрации электролита, а затем опять увеличивается. Например, в 5 мМ растворе Na^+ величина d_{cp} ZnO-14 и ZnO-25 составляет 165 ± 16 нм и 211 ± 23 нм, соответственно, по сравнению с 378 ± 1.9 нм и 337 ± 5.7 нм в водных суспензиях (рис.2а). При добавлении ионов Ca^{2+} в суспензию в целом размер агрегатов в обеих суспензиях значительно не меняется и составляет в среднем 350 ± 30 нм. Исключение составляет эксперимент с более крупным порошком в 0,5 мМ растворе Ca^{2+} , где величина d_{cp} ZnO-25 падает до 202 ± 19 нм (рис.2б).

Далее, независимо от размера и вида катиона при концентрации электролитов ≥ 50 мМ частицы вновь агрегируют, а в 500 мМ растворах степень агрегации суспензий превышает агрегацию дисперсий без добавок электролитов.

Очевидно, что при выбранных условиях на агрегацию наиболее сильное влияние оказывает природа выбранного электролита. Вероятно, при небольших концентрациях катионы натрия составляют конкуренцию протонам, адсорбирующимся на поверхности, и формируют более плотный адсорбционный слой на поверхности, что способствует отталкиванию одноименно-заряженных частиц друг от друга и ослаблению агрегации.

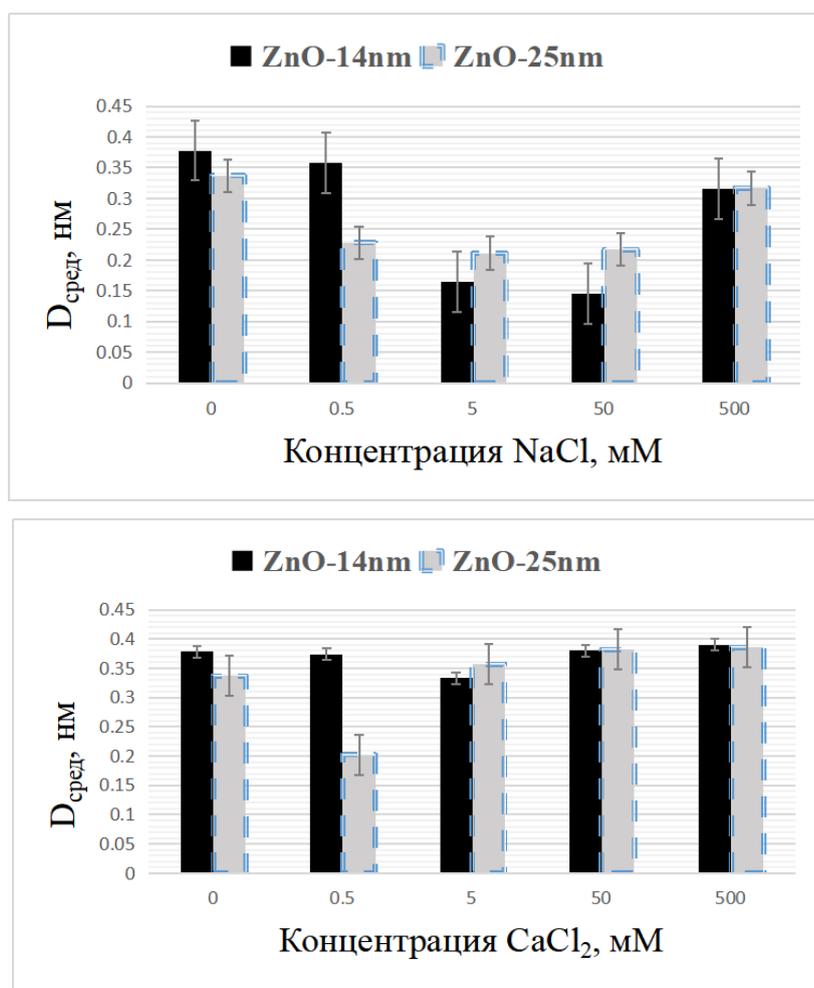


Рис.2 Изменение среднего размера агрегатов (d_{cp}) суспензий при разной концентрации Na^+ (а) и Ca^{2+} (б).

В проведенном исследовании показано, что дисперсионные и седиментационные свойства плазмохимических наночастиц ZnO с размерами 14 и 25 нм в водных растворах NaCl и CaCl₂ зависят от вида катиона при концентрации электролита 0,5...50 мМ. При большем содержании выбранных электролитов протекает усиленная агрегация исследуемых частиц. Установлено, что минимальной скоростью осаждения и минимальной агрегацией обе суспензии характеризуется в 5 мМ растворе NaCl: седиментационная устойчивость частиц увеличивается, а размер агрегатов уменьшается минимум в 2 раза.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Dong K., Pei X., Chu G., Zou H., Luo Y., Zhang L., Sun B., Chen J. Dispersion and hydrogenation property of nano-Ni in ethanol solution in a stirring tank reactor // Chemical Engineering Journal. – 2018. – in press.
2. Dantas S. R. A., Serafini R., de Romano R.C.O., Vittorino F., Loh K.. Influence of the nano TiO₂ dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar properties // Construction and Building Materials. – 2015 – Т. 215 – С. 544-556.
3. Wang S., Shui A., Zeng L., Liu P., Cheng X., Wang H.. Effect of Surfactants on the Dispersibility of Nanometer Zinc Oxide Powders // Journal of Ceramics. – 2007. – Т. 28. – № 3. – С. 217-220.
4. El-Nahhal I., Elmanama A.A., El-Ashgar N.M., Amara N., Selmane M., Chehimi M.M.. Stabilization of nano-structured ZnO particles onto the surface of cotton fibers using different

- surfactants and their antimicrobial activity // Ultrasonics - Sonochemistry. – 2017. – Т. 38. – С. 478-487.
5. Abdullah M., Malik S.R., Iqbal M.H., Sajid M.M., Shad N.A., Hussain S.Z., Razzaq W., Javed Y. Sedimentation and stabilization of nano-fluids with dispersant // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018 – Т. 554 – С. 86-92.
 6. Tombacz E., Toth I.Y., Nesztor D., Illes E., Hajdu A., Szekeres M., Vekas L. Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013 – Т. 435 – С. 91-96.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР ДИОКСИДА ВАНАДИЯ (VO₂) ДЛЯ
ОПТОЭЛЕКТРОННОГО ПРИМЕНЕНИЯ**
**OBTAINING OF VANADIUM DIOXIDE (VO₂) FILM NANOSTRUCTURES FOR
OPTOELECTRONIC APPLICATION**

Татаренко А.Ю.¹, Иванов А.В.^{1,3}, Макаревич О.Н.^{2,3}, Бойцова О.В.^{1,2,3}, Макаревич А. М.^{2,3}
Tatarenko A.Yu., Ivanov A.V., Makarevich O.N., Boytsova O.V., Makarevich A. M.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, *ivanov_alexey13@mail.ru*

² Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

³ Россия, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова

Термодинамически стабильные полиморфные модификации диоксида ванадия: моноклинная VO₂(M) и тетрагональная VO₂(R) демонстрируют быстрый обратимый переход полупроводник-металл (ППМ) при температуре около 68°C. При этом переход может инициироваться также при помощи электрического поля, механического воздействия или лазерного излучения, вследствие чего материалы на основе VO₂ рассматриваются как перспективные для применения в сверхбыстрых оптических переключателях и энергосберегающих умных окнах. Тем не менее, диоксид ванадия все еще не стал объектом массового производства, что, в первую очередь, связано с высокими требованиями к стабильности материала при циклировании перехода ППМ необходимой для практического применения. Данную проблему можно решить путем синтеза тонких эпитаксиальных пленок VO₂, обладающих повышенной устойчивостью к окислению и циклированию перехода ППМ [1].

В работе [2] сообщается об успешном синтезе тонких пленок VO₂(M) из газовой фазы с электрическими свойствами, близкими к рекордным. Помимо данной методики широко известными для синтеза пленок диоксида ванадия являются также физическое осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление и электрохимическое нанесение. Все они однако являются дорогостоящими и сложно переносимыми на массовое производство. Этим обусловлен интерес к растворным методикам синтеза тонких пленок диоксида, которые в последнее время стремительно набирают популярность [3]. Самым перспективным из них на данный момент является гидротермальный предоставляющий возможности варьирования множества параметров синтеза, таких как концентрация раствора прекурсора, время выдержки, степень заполнения автоклава, температура, давление, pH, а, следовательно, возможности для точного контроля морфологии и фазового состава пленок, что очень важно для получения качественных покрытий. Существенный минус таких методик заключается в склонности диоксида к образованию метастабильных фаз VO₂(A) и VO₂(B) при низких температурах, которые приходится переводить в VO₂(M) путем термообработки в вакууме. Условия отжига (p(O₂), время, длительность) должны строго контролироваться, чтобы не

допустить окисления и значительного плавления материала. Тем не менее, последние исследования все больше показывают возможность легкой трансформации метастабильных фаз диоксида ванадия в моноклинную [4,5], а использование гидротермального метода на первой стадии позволяет создавать уникальные микроструктуры, пока не доступные для получения другими методиками. Целью данной работы является разработка химического подхода к получению эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с высокими электрическими и оптическими характеристиками на монокристаллических подложках методом гидротермального синтеза с последующей термообработкой.

В качестве прекурсора для гидротермального синтеза использовался раствор, полученный путем взаимодействия пентаоксида ванадия и моногидрата лимонной кислоты в различных соотношениях. Состав твердых продуктов, полученных при концентрировании растворов прекурсора, исследовали методами РФА, ИК спектроскопии и ТГА.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом при температуре 200°C в течение 4 ч. Полученные пленки осаждались на подложки R-сапфира и исследовались методами РФА, КР-спектроскопии, СЭМ и АСМ. Образцы в дальнейшем подвергались температурному отжигу в инертной атмосфере с целью перевода диоксида ванадия в фазу VO₂(M) и улучшения контактов между кристаллитами.

В ходе работы был впервые получен и исследован прекурсор на основе лимонной кислоты. Подробно изучена зависимость фазового состава, морфологии и структуры полученных пленок от соотношения предшественников, степени заполнения автоклава и концентрации раствора прекурсора. Экспериментально определены оптимальные длительность и температура отжига пленочных образцов. Разработана методика, позволяющая получать пленочные образцы, демонстрирующие отличные электрические (изменение удельного сопротивления в интервале 30 - 80°C составляет четыре порядка при ширине петли гистерезиса 5°C) и термохромные характеристики (разность кажущейся и реальной температуры поверхности пленки составляет более 20 градусов при температуре 80°C) фазового перехода ППМ. Эти интересные результаты предоставляют новые возможности для создания адаптивного ИК-камуфляжа и еще на один шаг приближают материалы на основе диоксида ванадия к массовому производству.

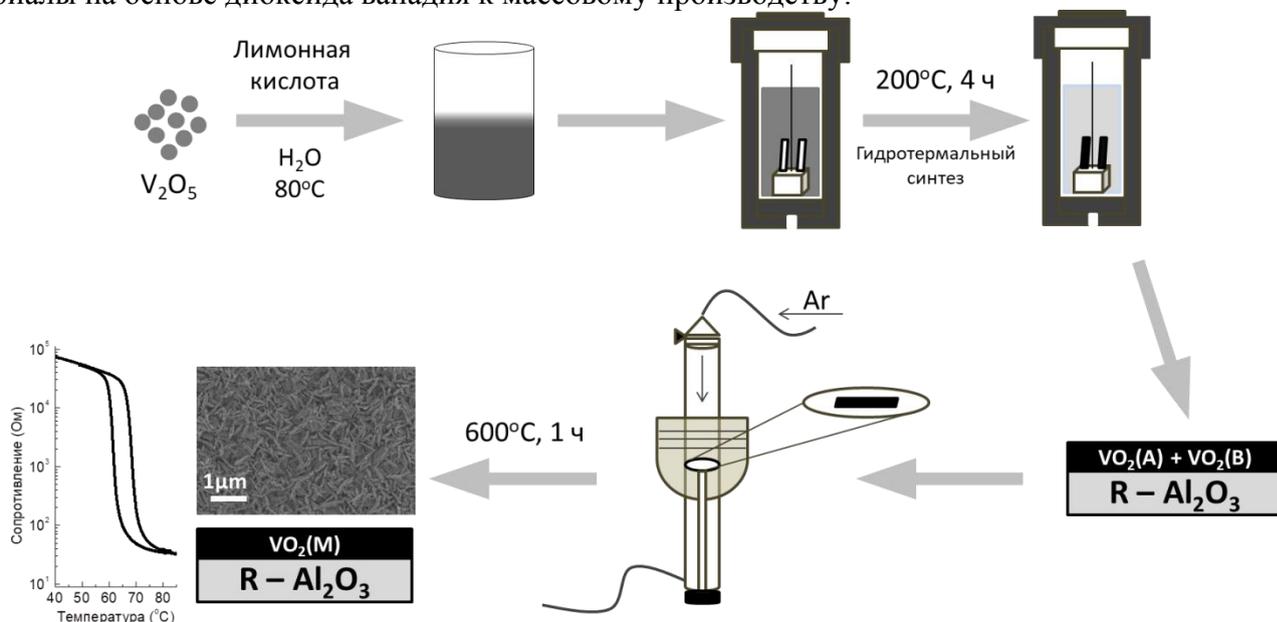


Рис.1 Схематическое изображение методики синтеза тонких пленок диоксида ванадия с отличными электрическими свойствами после отжига

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00858 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Qazilbash M.M. et al. Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging // *Science* (80-.). 2007. Vol. 318, № 5857. P. 1750–1753.
2. Makarevich A.M. et al. Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties // *J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 3, № 35. P. 9197–9205.
3. Park J. et al. Oxidation state control of solution-processed vanadium oxide thin-films and resistive switching of VO₂ thin-film in a metastable state // *Thin Solid Films. Elsevier*, 2018. Vol. 648, № September 2017. P. 69–75.
4. Popuri S.R. et al. Rapid hydrothermal synthesis of VO₂ (B) and its conversion to thermochromic VO₂ (M1) // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 9. P. 4780–4785.
5. Zhang L. et al. VO₂(A) nanorods: One-pot synthesis, formation mechanism and thermal transformation to VO₂(M) // *Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.*, 2018. Vol. 2, № June. P. 1–6.

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ
ДИОКСИДА ТИТАНА
BIOLOGICAL PACKAGING MATERIALS WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES
BASED ON NANOPARTICLES OF TITANIUM DIOXIDE**

Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш.

Taussarova B. R., Suleimenova M.Sh.

Республика Казахстан, Алматинский технологический университет, birtausarova@mail.ru

Republic of Kazakhstan, Almaty Technological University, birtausarova@mail.ru

В последнее десятилетие полимерные нанокомпозиты стали новым классом упаковочных материалов для пищевых продуктов, поскольку они имеют ряд преимуществ, таких как улучшенные механические, термические и барьерные свойства [1-2]. Упаковочные материалы играют важную роль в обеспечении безопасности и сохранности пищевых продуктов, в основном из-за повышенных требований с точки зрения безопасности продукта, продления срока годности, эффективности затрат, экологических проблем и удобства для потребителей. Промышленность и потребители все больше сосредотачиваются на разработке биоразлагаемых упаковочных материалов, которые могли бы лучше сохранить качество продуктов питания и улучшить его срок годности [3-5]. Во время обработки, упаковки, хранения, доставки и сбыта пищевых продуктов подвергается воздействию дневного света и искусственного света, что значительно сокращает срок годности и ухудшает качество. Пищевая чувствительность к свету зависит от многих факторов, в том числе от силы источника света и светового типа, который излучает длину воздействия, оптических свойств упаковочных материалов, концентрации кислорода в пище и температуре.

Диоксид титана инертный, дешевый и нетоксичный материал, широко применяется в медицине в качестве биосовместимых и антибактериальных покрытий, для создания газовых сенсоров, безвредного для человека белого красителя, при производстве солнцезащитных кремов, для поглощения излучения УФ-диапазона солнечного спектра [6-7]. Экологическая совместимость, не токсичность и низкая цена - практические преимущества диоксида титана. В настоящее время широко проводятся исследования, направленные на разработку упаковочных материалов с антибактериальными свойствами модифицированные наночастицами диоксида титана [8-10].

Целью настоящего исследование является синтез наночастиц диоксида титана, придание антибактериальных свойств, упаковочным материалам из бумаги для пищевой промышленности.

Наночастицы TiO_2 получали гидролизом тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в щелочной среде регулируя среде значение рН водным раствором аммиака при температуре $30^{\circ}-70^{\circ}$. Образующиеся наночастицы TiO_2 зависят от рН среды. При рН 2-3 образуются наночастицы сферической формы, диаметром 35-62 нм (рис 1а). При повышении рН среды размеры наночастиц диоксида титана возрастают до 740нм (рис 2в). На сферическую форму наночастиц влияет среда и условия проведения синтеза. Образующиеся частицы стабильны не осаждаются.

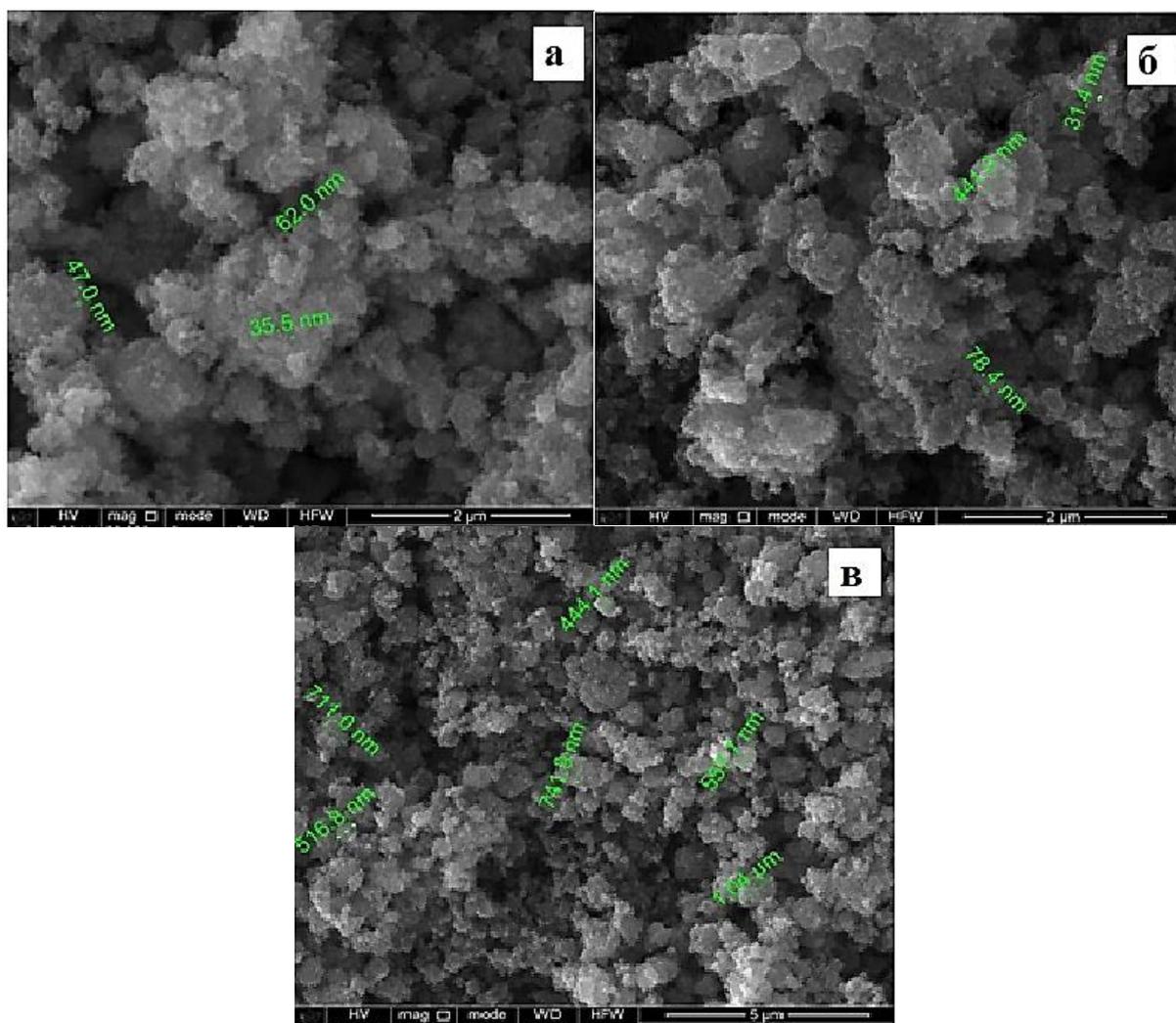


Рис.1 Фотографии наночастиц TiO_2 при рН 2-3 (а), рН 7-8 (б), рН10-11(в).

Водный раствор наночастиц TiO_2 наносилась на упаковочный материал бумагу распылением. Данный выбор основывался на том, что по сравнению со всеми материалами для пищевых упаковок такая основа, экологически безопасна, гигиенична, быстро разлагаема естественным путем, что особенно важно при переработке отходов.

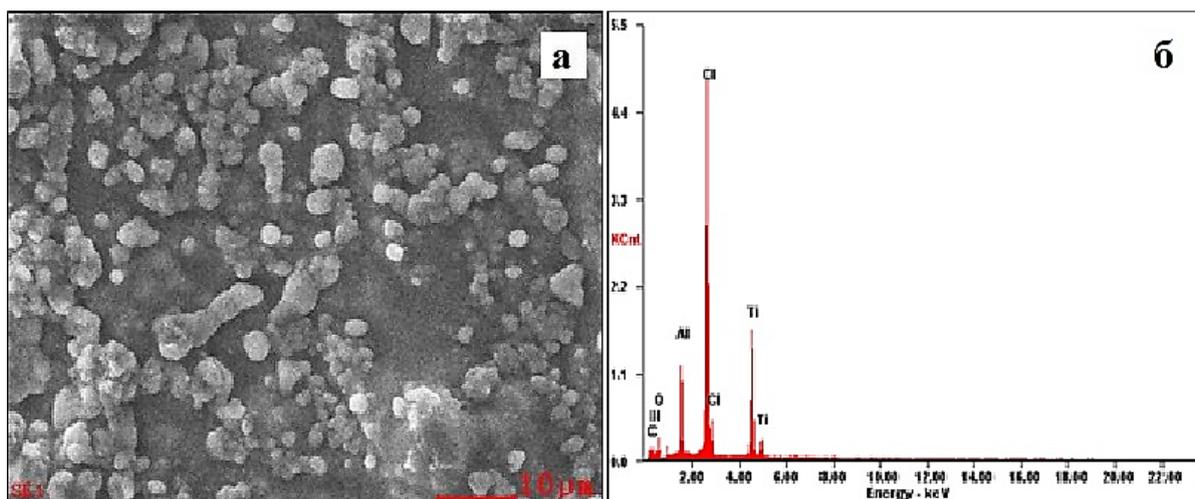


Рис.2 Электронно-микроскопические снимки бумаги обработанной наночастицами диоксида титана (а) и энергодисперсионный микроанализ (б) соответственно.

Образцы упаковочной бумаги, обработанные различными концентрациями наночастиц диоксида титана, исследовались на низковакуумном растровом электронном микроскопе в комплекте с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Согласно электронно-сканирующей микроскопии и энергодисперсионному микроанализу не обработанная упаковочная бумага содержит С - 64,69%, О - 35,31%. После модификации на поверхности обработанной бумаги образуются наночастицы диоксида титана в пределах 16,46% - 28,73% которые распределены достаточно неравномерно в зависимости от исходной концентрации тетрахлорида титана.

Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Результаты исследований показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов. В обработанных образцах растворами наночастиц диоксида титана наблюдается зона задержки роста микроорганизмов *E. Coli* и *Pennicillium brevi*. С возрастанием концентрации наночастиц диоксида титана антибактериальные свойства упаковочных материалов из бумаги возрастают.

Результаты проведенных исследований показали эффективность применения предлагаемой антимикробной композиции. Разработанная антимикробная композиция на основе наночастиц диоксида титана для упаковочных материалов из бумаги предотвращает порчу пищевых продуктов, подавляя развитие микроорганизмов, что в конечном итоге позволяет увеличить срок хранения пищевых продуктов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Farhoodi M. Nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Characterization and Safety Evaluation Food // Eng. Rev., 2016, V. 8. P. 35–51.
2. Ananda A.P., Manukumar H.M., Umesh S., Soumya G., Priyanka D., Mohan Kumar A.S., Krishnamurthy N.B., Savitha K.R. A Relook at Food Packaging for Cost Effective by Incorporation of Novel Technologies // J. Package Technol. Res., 2017, V.1. P. 67–85.
3. Luckachan G.E., Pillai C.K.S. Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives // J. Polym. Environ, 2011, V.19. P. 637–676.
4. Grujić R., Vujadinović D., Savanović D. Biopolymers as Food Packaging Materials // Advances in Applications of Industrial Biomaterials, 2017, P.139-160.
5. Rhim J-W., Park H-M., Ha C-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications // Prog. Polym. Sci., 2013, V.38. P. 1629–1652.
6. Goudarzi V., Shahabi-Ghahfarrokhi I. Photo-producible and photo-degradable starch/TiO₂

- bionanocomposite as a food packaging material: Development and characterization // Int. J. Biol. Macromol., 2018, V. 106. P. 661–669.
7. Mallakpour S., Jarang N. Production of bionanocomposites based on poly(vinylpyrrolidone) using modified TiO₂ nanoparticles with citric acid and ascorbic acid and study of their physicochemical properties // Polym. Bull., 2018, V. 75. P.1441–145.
 8. Li W., Zhang C., Chi H., Li L., Lan T., Han P., Chen H., Qin Y. Development of Antimicrobial Packaging Film Made from Poly(Lactic Acid) Incorporating Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles // Molecules, 2017, V. 22. P.1170-1185.
 9. Cheng F., Sajedin S.M., Stephen M. Kelly S.M. UV-stable paper coated with APTES-modified P25 TiO₂ nanoparticles // Carbohydr. Polym., 2014, V.114. P.246–252.
 10. Krehula L.K., Papic A., Krehula S. Properties of UV protective films of poly(vinylchloride)/TiO₂ nanocomposites for food packaging // Polym. Bull., 2017, V.74 P.1387–1404.

**МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА
MODIFICATION OF CELLULOSE TEXTILE MATERIALS BY ZINC OXIDE
NANOPARTICLES**

Таусарова Б.Р., Абдукаримова М.И.
Tausarova B. R., Abdugarimova M.I.

Республика Казахстан, Алматинский технологический университет, birtausarova@mail.ru
Republic of Kazakhstan, Almaty Technological University, birtausarova@mail.ru

Неорганические наночастицы, в настоящее время структуры которых обладают значительно новыми и улучшенными физическими, химическими и биологическими свойствами из-за их наноразмера, находят широкое применение. В последнее время внимание исследователей привлекают наноконпозиты на основе наночастиц оксида цинка, которые обладают полезными оптическими, механическими, полупроводниковыми, ферроэлектрическими, пьезоэлектрическими и антибактериальными свойствами [1-3]. Главным преимуществом наночастиц оксида цинка, в отличие от наночастиц серебра, является их небольшая цена и быстрая деградация в условиях окружающей среды, что снижает нагрузку на экосистему. Наноматериалы, содержащие наночастицы оксида цинка, проявляют биоцидную активность широкого спектра действия по отношению к различным бактериям, грибкам и вирусам и имеют явное преимущество перед обычными химическими противомикробными агентами [4-5]. Целлюлоза самый распространенный, биоразлагаемый, нетоксичный, биополимер, является очень важным возобновляемым ресурсом для разработки экологически чистых, биосовместимых и функциональных материалов, широко используется в различных областях жизнедеятельности человека. Применение наночастиц оксида цинка для модификации текстильных материалов постоянно расширяется за счет их высоких бактерицидных свойств [6-10]. Поиск путей модификации существующих материалов из целлюлозы с целью придания им новых потребительских свойств является актуальной проблемой.

Целью работы является получение наночастиц оксида цинка заданных размеров и формы, модификация целлюлозных материалов с целью придания им антибактериальных свойств.

Дисперсию наночастиц оксида цинка получали путем реакции ацетата цинка и гидроксида натрия в среде этанола. Ацетат цинка полностью растворяли в воде, к раствору добавили 25 мл охлажденного этанола. Гидроксид натрия также растворили в этаноловом спирте (0.05M) и охладили на ледяной бане, а затем к раствору по каплям добавляли водный раствор ацетата цинка при постоянном перемешивании. Строение и размер наночастиц в большей степени зависит от условий реакции и концентрации ацетата цинка. Исследования показали образуются наночастицы диаметром от 5-49 нм, имеющие форму, близкую к сферической, и стержнеобразной формы (рис 1) стабильны, не осаждаются и не меняют окраску в течение нескольких дней. Увеличение концентрации исходных реагентов приводит к образованию частиц, как стержнеобразной формы, так и иглообразной, и произвольной форм.

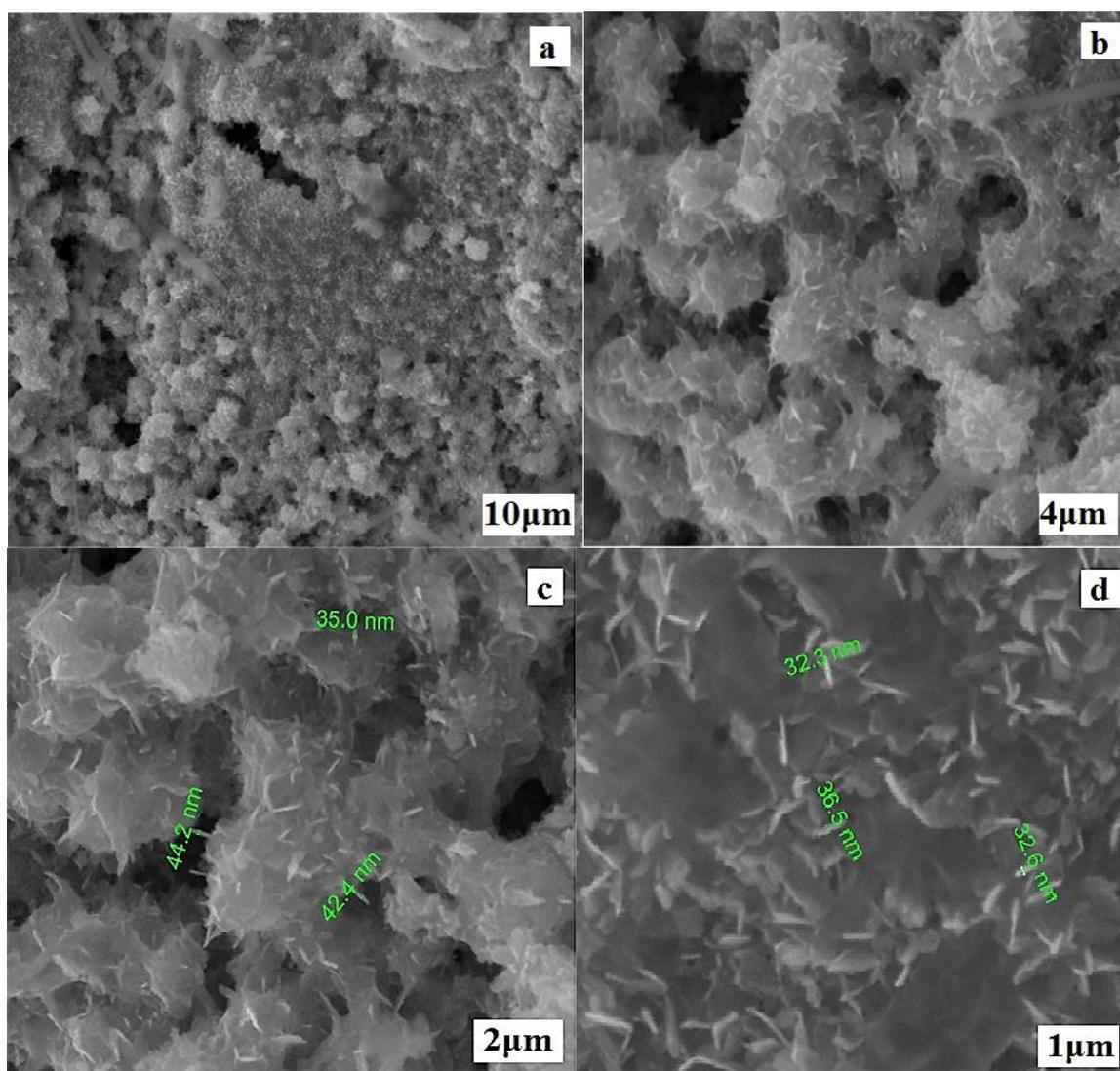


Рис.1 Фотографии наночастиц оксида цинка, полученные с помощью ЭСМ различного разрешения.

Образцы хлопчатобумажной ткани размером 100×100 мм. подвергались пропитке свежеприготовленным раствором выбранной концентрации в течение 30 минут, высушивали

при комнатной температуре. После ткань отжимают до привеса 90%, сушат при температуре 80°C в течение 6 мин и проводят термообработку при температуре 100°C в течение 2 мин с последующей промывкой, теплой водой. Исследования, проведенные методом электронно-сканирующей микроскопии (рис.2) подтвердили наличие наноразмерных частиц оксида цинка в структуре материала. С возрастанием концентрации наночастиц оксида цинка на поверхности обработанной ткани количество адсорбированных наночастиц возрастает. Распределение частиц на поверхности не являлось равномерным.

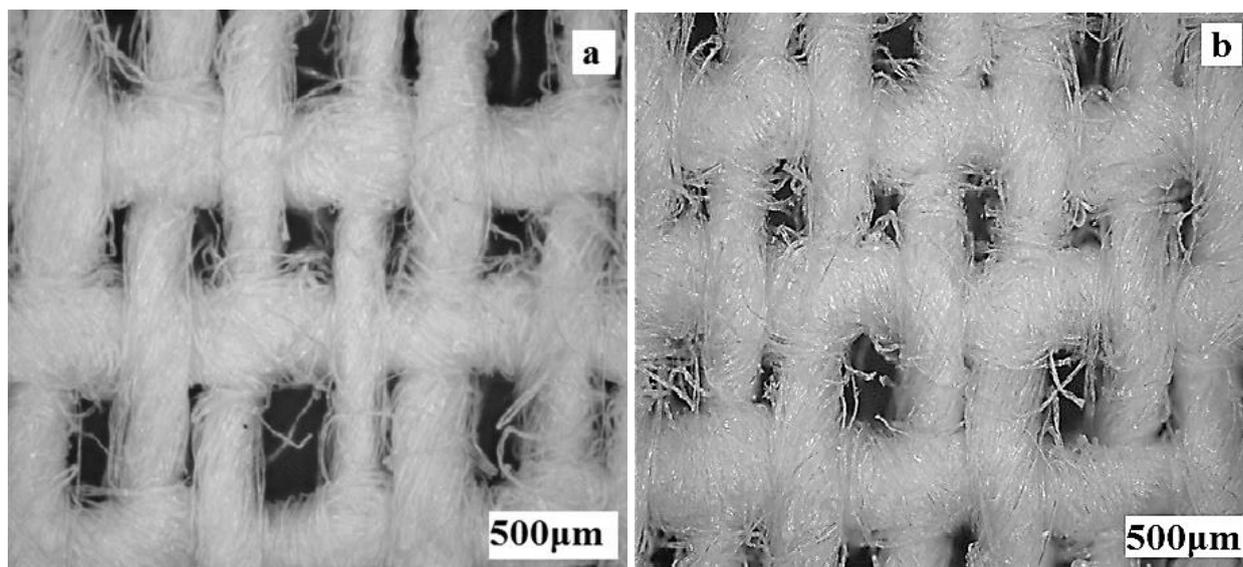


Рис.2 Фотографии поверхности волокон необработанного (а) обработанного (б) раствором наночастиц оксида цинка различного разрешения.

Антимикробное действие оценивали по степени угнетения роста бактерий через разное время инкубации по сравнению с контрольными образцами. Результаты исследований показали, что в контрольных образцах наблюдается высокий рост микроорганизмов. В обработанных образцах хлопчатобумажной ткани растворами наночастиц оксида цинка с концентрацией 0,062- 0,248 г/л. зона задержки роста микроорганизмов *E. Coli* повышается до 80,0%. С возрастанием концентрации наночастиц оксида цинка антибактериальные свойства целлюлозных текстильных материалов возрастают.

Таким образом разработаны оптимальные условия синтеза наночастиц оксида цинка и обработки целлюлозных материалов. Показано, что обработка подобранным составом придает антимикробные свойства целлюложным текстильным материалам.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mirzaei H., Darroudi M. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications // *Ceramics International*, 2017, V.43. P.907-914.
2. Ali A., Ambreen S., Maqbool Q. et al. Zinc impregnated cellulose nanocomposites: Synthesis, characterization and applications // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2016, V.98. P.174-182.
3. Singh.V.P., Sandeep K., Kushwaha H.S., Satvasheel Powar S., Vaish R. Photocatalytic, hydrophobic and antimicrobial characteristics of ZnO nano needle embedded cement composites // *Construction and Building Materials*, 2018, V.158. P. 285–294.
4. Sirelkhathim A., Mahmud S., Seeni A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial

- Activity and Toxicity Mechanism // Nano-Micro Letters, 2015, 7(3) P. 219–242.
5. Vrinceanu N. Tanasa D., Hristodor C.M. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, V.111. P.1107-1119
 6. Varaprasad K. Raghavendra G.M. Jayaramudu T. Seo J. Nano zinc oxide–sodium alginate antibacterial cellulose fibres // Carbohydrate Polymers, 2016, V.135. P. 349-355.
 7. Yu H.Y., Chen G.Y., Wang Y.B. A facile one-pot route for preparing cellulose nanocrystal/zinc oxide nanohybrids with high antibacterial and photocatalytic activity //Cellulose, 2015, V. 22. P.261–27.
 8. Shankar S., Oun A.A., Rhim J.W. Preparation of antimicrobial hybrid nano-materials using regenerated cellulose and metallic nanoparticles // International Journal of Biological Macromolecules, 2018, V.107. P.17-27.
 9. Khatri V., Halász K. Trandafilović L.V. et al. ZnO-modified cellulose fiber sheets for antibody immobilization // Carbohydrate Polymers, 2014, 109. P. 139–147.
 10. Ma J., Zhu W., Min D. et al. Preparation of antibacterial self-reinforced zinc oxide–cellulose composite by the synthesis of ZnO in partially dissolved cellulose //Cellulose, 2016,V.23. P.3199-3208.

**КСЕРО-, КРИО- И АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ КИСЛЫХ ОРТОФОСФАТОВ
ЦЕРИЯ(IV)
XERO-, CRYO- AND AEROGELS BASED ON CERIUM(IV) HYDROGEN
ORTHOPHOSPHATES**

Теплоногова М.А.^{1,2}, Котцов С.Ю.^{1,3}, Шекунова Т.О.¹

Teplonogova M.A., Kottsov S.Yu., Shekunova T.O.

¹ Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
m.teplonogova@gmail.com

² Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³ Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

В настоящее время класс ультралегких материалов с геометрической плотностью от 1 до 10 мг/см³ составляют преимущественно углеродные наноматериалы, в частности, на основе графена. Однако перспективными кандидатами для создания ультралегких материалов могут являться и фосфаты церия(IV). Известно, что кислые ортофосфаты церия(IV) склонны к образованию аморфных волокон, имеющих значительный коэффициент анизотропии. При этом особенности их структуры способствуют формированию значительного количества макропор в объеме материала, что может обеспечить крайне низкие значения геометрической плотности. Материалы на основе кислых ортофосфатов церия(IV), в силу особенностей своего строения и химических свойств, представляют интерес для создания ионообменных материалов, протонных проводников, сорбентов и катализаторов.

Целью работы стала разработка методов получения ультралегких монолитных материалов на основе кислых ортофосфатов церия(IV). Процедура синтеза монолитных церийсодержащих фосфорнокислых лиогелей включала в себя растворение нанокристаллического СеО₂ в горячей концентрированной ортофосфорной кислоте при постоянном перемешивании. После растворения диоксида церия и охлаждения раствора до комнатной температуры, к нему добавляли дистиллированную воду или водный раствор неорганического минерализатора (HNO₃, H₃PO₄).

Было выявлено, что сушка лиогелей при атмосферном давлении не позволяет сохранить объемную форму материала. Сушка лиогелей в вакууме при 25°C также приводила к получению необъемных ксерогелей. Использование сублимационной сушки позволило

получить криогели, частично сохраняющие исходный объем, обладающие, однако, крайне низкой прочностью. Было показано, что замена растворителя в получаемых лиогелях на ацетонитрил и последующая сверхкритическая сушка в CO₂ приводит к успешному формированию монолитных аэрогелей, при этом их геометрическая плотность зависит от объемного соотношения «исходный раствор : раствор минерализатора». При использовании в качестве неорганических минерализаторов 3 М водного раствора HNO₃ или H₃PO₄ и объемного соотношения «исходный раствор : раствор минерализатора» = 1:20 были получены образцы с геометрической плотностью около 2.2 мг/см³, при этом их рассчитанная пористость составила приблизительно 99%. Скелетная плотность таких аэрогелей равнялась 2.98 ± 0.04 г/см³, а удельная площадь поверхности – около 70 м²/г. Увеличение объемного соотношения «исходный раствор : 3 М раствор H₃PO₄» до 1:50 позволило получить ультралегкий аэрогель с геометрической плотностью всего 1 мг/см³. Согласно данным растровой электронной микроскопии размер волокон в ксеро-, крио- и аэрогелях, синтезированных из одного и того же лиогеля, практически не отличается, и составляет около 26 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00275.

**МАТРИЧНЫЙ СИНТЕЗ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ В НАНОПОРИСТЫХ ПЛЕНКАХ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**
**TEMPLATE SYNTHESIS OF CALCIUM PHOSPHATES IN THE NANOPOROUS
POLYOLEFIN FILMS**

Трофимчук Е.С., Грабовенко Ф.И., Москвина М.А., Иванова О.А., Никонорова Н.И.,
Хавпачев М.А., Волынский А.Л.

Grabovenko F.I., Trofimchuk E.S., Moskvina M.A., Ivanova O.A., Nikonorova N.I.,
Khavpachev M.A., Prof., Corr. Member of RAS Volynskii A.L.

*Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет, elena_trofimchuk@mail.ru*

В последние годы значительное внимание уделяется созданию керамических материалов медицинского назначения, предназначенных для использования при реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Применение нанокomпозиционных материалов на основе фосфатов кальция, характеризующиеся биологической совместимостью с тканями организма и активностью при формировании новой костной ткани, предоставляет уникальные возможности в этом направлении.

В литературе представлен ряд способов получения пористых неорганических материалов [1-2]: спекание под давлением, золь-гель технология, химическое или электрохимическое травление, вспенивание, матричный синтез с последующим удалением матрицы. Все эти методы имеют свои преимущества: простота, как в случае спекания, или возможность получения упорядоченных пористых систем при использовании золь-гель технологии. Однако перечисленные методы не универсальны и ограничены в возможности контроля за морфологией образующейся пористой системы.

В данной работе предлагается достаточно универсальный метод получения пористых неорганических веществ. Для этого синтез необходимого вещества проводят в полимерных матрицах, нанопористая структура которых сформирована по механизму крейзинга. Способность к крейзингу является фундаментальным свойством аморфных стеклообразных и частично кристаллических полимеров при их деформировании в физически активных средах. Этот механизм позволяет создавать пористые структуры нанометрового уровня дисперсности со средним диаметром пор 5-20 нм. На его основе разработаны универсальные способы получения композиционных материалов, в том числе фосфат содержащих, с высоким уровнем

взаимной дисперсности матрицы и наполнителя [3]. При этом возможен четкий контроль морфологии композитов, поскольку формирование фазы второго компонента происходит только в крейзах полимера. После удаления матрицы путем растворения или выжигания введенное неорганическое вещество образует твердый остаток, в ряде случаев, в виде пористой пластины [4].

Данная работа направлена на решение следующих задач: изучение особенностей процесса кристаллизации фосфатов кальция в условиях ограниченного объема, в частности, в пористых пленках изотактического полипропилена (ПП) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученных по механизму крейзинга в физически активных жидких средах; выяснение роли структуры пористой плёнки на состав и структуру второго неорганического компонента и на свойства нанокomпозиционных материалов; изучение морфологии фосфатов кальция после удаления полимерной матрицы из композитов путем высокотемпературного нагрева в атмосфере воздуха.

В качестве объектов исследования в работе использовали промышленные, полученные методом экструзии, частично кристаллические пленки изотактического полипропилена, и-ПП ($M_w=300$ кДа, толщина 120-140 мкм, $T_{пл}=165^\circ\text{C}$, степень кристалличности 54%) и полиэтилена высокой плотности, ПЭВП ($M_w=200$ кДа, толщина 75 мкм, $T_{пл}=130^\circ\text{C}$, степень кристалличности 70%). Исходную пленку и-ПП отжигали при температуре 140°C в течение 3 часов. При этом происходило совершенствование кристаллической структуры полимера, и его степень кристалличности увеличивалась до 65% (отожженную пленку в работе обозначали как о-ПП). Пористую структуру полимерных пленок формировали по механизму крейзинга в физически активных средах н-гептане, изопропаноле или сверхкритическом диоксиде углерода (при 10 МПа и 35°C) в процессе одноосной деформации со скоростью 5 мм/мин при комнатной температуре.

В исходной неотожженной пленке и-ПП при одноосном растяжении в среде изопропанола наблюдали формирование классической крейзованной структуры с чередованием крейзов и блочного полимера. Объемная пористость такой матрицы при деформировании на 70% составила 20-25 об.%. Выбор подобной степени деформации для и-ПП был осуществлен, исходя из структуры образца, а именно, к этому моменту уже произошло прорастание крейзов через все сечение пленки, а сам процесс крейзинга находится на стадии уширения без признаков коллапса. Растяжение пленок о-ПП и ПЭВП во всех исследованных средах происходило достаточно однородно по всему объему образца по механизму делокализованного (межкристаллитного) крейзинга. В этом случае при степени деформации 200% объемная пористость матриц достигала своего максимального значения – около 40 об.%. Эффективный средний размер пор в полимерных матрицах составил 8-20 нм.

Полученные пористые полимерные пленки использовали в качестве матриц для проведения в них реакции осаждения фосфатов кальция по реакции обмена между водными растворами 0,6 М гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 1,0 М нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ при $\text{pH}=9-11$, используя метод противоточной диффузии. Исходные значения pH составляли для раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 5,6, а $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – 7,4. Величину pH растворов реагентов доводили до необходимого значения путем добавления 10%-ного водного раствора аммиака. Время проведения реакции составило 2-3 суток. В описанных условиях реакция осаждения протекала согласно химическому уравнению:



Исходные полимерные пленки являются полупрозрачными. Однако после их растяжения в физически-активных средах по механизму крейзинга и заполнения фосфатами кальция они приобретают белую матовую окраску. После окончания реакции полученные композиты промывали дистиллированной водой и отжигали при $110-120^\circ\text{C}$ в течение 1 часа для высушивания и стабилизации геометрических размеров образцов. Количество осажденного

второго компонента, определенного методом гравиметрии, составило в матрице ПП независимо от крейзованной структуры порядка 20-25 мас.%, в ПЭВП – около 10 мас.%.

Согласно уравнению химической реакции основным продуктом этого процесса является осажденный гидроксиапатит кальция (ГАП), который, по данным рентгенофазового анализа, оказался рентгеноаморфным. После высокотемпературного нагрева полученных композитов до 700°C и выжигания полимерной матрицы оставшийся остаток представлял собой кристаллический ГАП, что подтверждает предположение о том, что в процессе реакции в полимерных пленках происходило образование аморфных форм фосфатов кальция.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была изучена морфология полученных композитов. На рис.1 представлены СЭМ-микрофотографии хрупких сколов пленок полиолефинов, содержащих фосфаты кальция. Также методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии были построены карты распределения атомов углерода, кальция и фосфора по сечению образцов. Видно, что морфология полученных нанокомпозитов определяется структурой исходной пористой полимерной матрицей, и фаза фосфата кальция локализована только в крейзах. Например, при использовании и-ПП, для которого характерно развитие деформации по механизму классического крейзинга, в структуре композита наблюдается чередование областей, содержащих компонент неорганической природы, и блочных недеформированных и незаполненных областей исходного полимера (рис.1а). При этом фосфат кальция в виде частиц размером 20-50 нм достаточно плотно заполняет исходную пористую структуру полимера.

Если же в основе нанокомпозита лежат матрицы о-ПП (рис.1б) или ПЭВП (рис.1в), деформированные по механизму делокализованного крейзинга, сферические частицы фазы фосфатов кальция диаметром 15-30 нм внутри полимерной пленки образуют непрерывный слой. В случае ПЭВП слой сдвинут к одной из поверхностей, однако атомы кальция и фосфора обнаруживаются по всей толщине полимерной матрицы. Положение слоя и его размер можно регулировать.

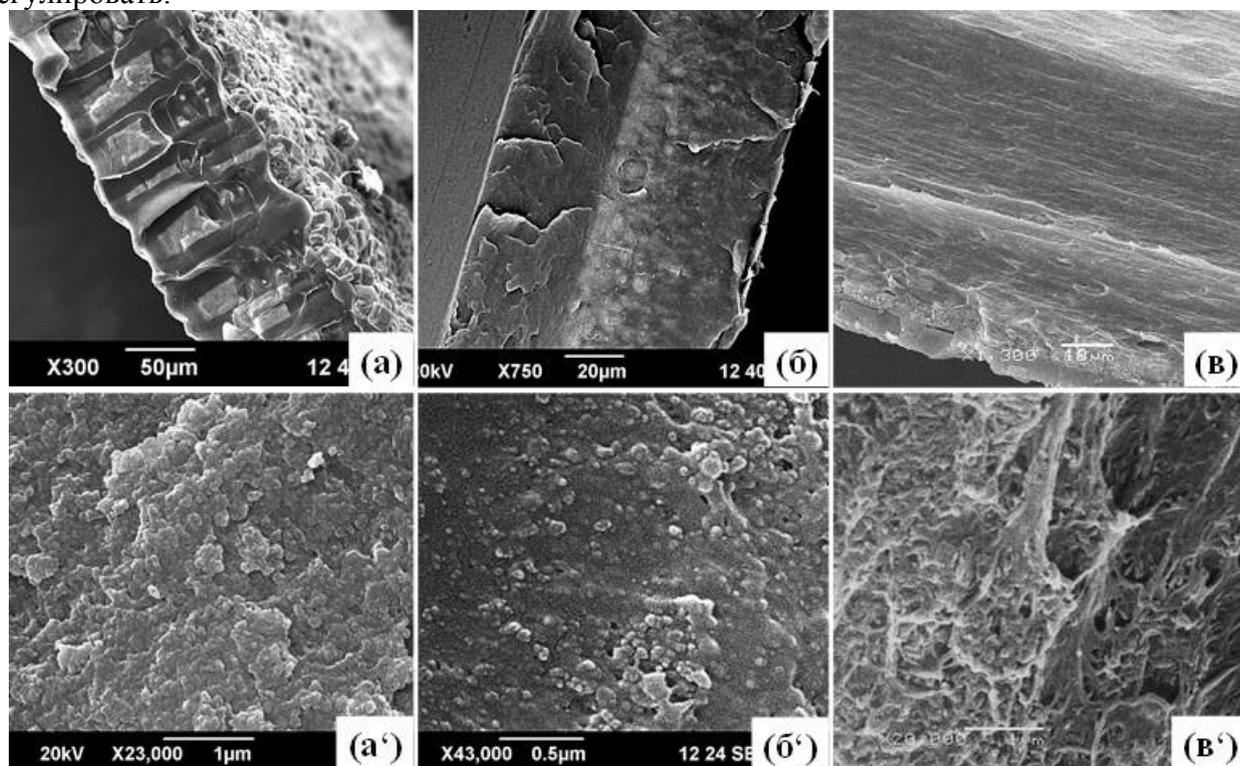


Рис.1 СЭМ-микрофотографии хрупких сколов нанокомпозитов на основе пленок (а) и-ПП со степенью деформации 70% и (б) о-ПП и (в) ПЭВП, деформированных на 200%. На микрофотографиях (а', б', в') – увеличенное изображение областей, содержащих фазу

фосфата кальция.

Важно подчеркнуть, что полимерные пленки, содержащие частицы фосфатов кальция, сохраняют свою гибкость. Были изучены механические свойства полученных нанокомпозитов на основе о-ПП и ПЭВП – в таблице 1 представлены их основные механические характеристики (модуль упругости, максимальное напряжение, разрывное удлинение) в двух направлениях, а именно, вдоль (*пар*) и поперек (*пер*) направления предварительного растяжения по механизму делокализованного крейзинга, в сравнении как с исходными недеформированными пленками, так и с пористыми матрицами. Результаты механических испытаний подтвердили, что исходные полимерные пленки являются практически изотропными, и их механические свойства в двух взаимно перпендикулярных направлениях практически идентичны. Одноосное растяжение, сопровождающееся ориентацией полимерных цепей, приводит к появлению значительной анизотропии свойств: значения напряжения и разрывных удлинений вдоль и поперек направления деформации в несколько раз различаются. Так образцы вдоль направления ориентации имеют более высокие значения максимального напряжения (в 5-6 раз) и более низкие разрывные удлинения (в 13 раз), чем в перпендикулярном направлении. При этом деформированные образцы имеют более низкий модуль, что, по-видимому, связано с наличием в них значительного количества пор. Введение в пористые ориентированные полимерные матрицы твердых частиц фосфатов кальция приводит к небольшому росту всех механических характеристик. При этом необходимо отметить, что наполненные композиционные образцы не охрупчиваются и сохраняют свою способность к значительным деформациям.

Таблица 1. Результаты механических испытаний образцов исходных и наполненных полимеров о-ПП и ПЭВП. Испытания проводили на воздухе со скоростью 100 %/мин при комнатной температуре

Образец	Содержание Са/Р (мас.%)	Модуль упругости (МПа) пар/пер	Максимальное напряжение (МПа) пар/пер	Разрывное удлинение (%) пар/пер
ПЭВП исходный	0	540/660	23/21	610/550
ПЭВП-200% (120°C/1 ч)	0	230/230	49/11	70/910
ПЭВП-200%- Са/Р (120°C/1 ч)	10	570/450	74/15	155/980
ОПП исходный	0	910/940	39/35	420/360
ОПП-200% (120°C/1 ч)	0	1090/720	112/19	60/780
ОПП-200%- Са/Р (120°C/1 ч)	20	1080/410	147/32	70/980

Удаление полимерной матрицы из композитов путем их нагрева при температуре 700°C в атмосфере воздуха позволило получить пористые остатки фосфатов кальция с широким распределением пор по размерам от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон, состоящих из частиц различной морфологии (рис.2). При таком методе получения диаметр пор определяется размером выжигаемых полимерных областей, а именно, фибрилл, единичных кристаллитов и их стопок.

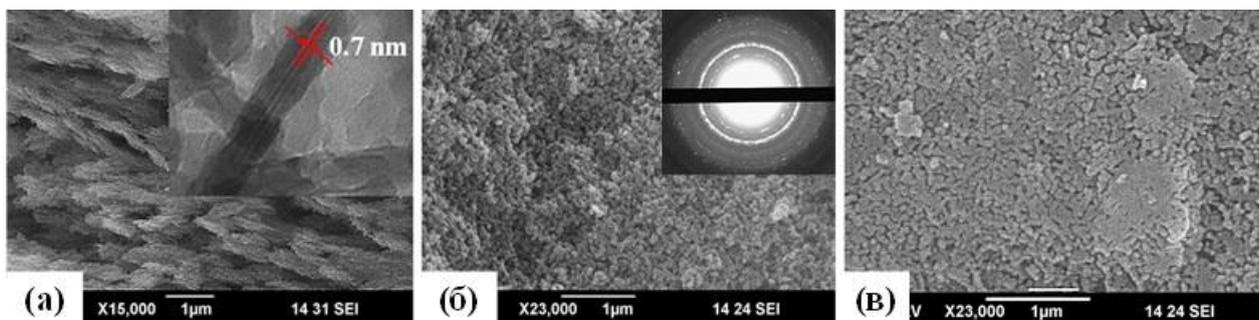


Рис.2 СЭМ-микрофотографии хрупких сколов остатков фосфатов кальция, полученных выжиганием полимерных матриц из композитов на основе (а) и-ПП, и (б) о-ПП и (в) ПЭВП. На вставке изображения (а) – ПЭМ-микрофотография игольчатых кристаллов фосфата кальция; на вставке изображения (б) – электронограмма от остатка фосфата кальция, полученного после выжигания полимерных матриц.

Используя дифракцию электронов (электронограмма представлена на вставке рис.2б), было определено, что основной кристаллической фазой остатков фосфатов кальция оказался ГАП. При этом морфология частиц ГАП определялась типом пористой полимерной матрицы, в которой осуществляли синтез фосфатов кальция. Обнаружено, что частицы, полученные в классических крейзах матрицы и-ПП (рис.2а), представляют собой игольчатые кристаллы длиной 100-150 нм и диаметром около 10 нм. Кроме того, метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволил увидеть слоистую структуру этих кристаллов (рис.2а, вставка): толщина каждого слоя составила около 0,7 нм и расстояние между слоями около 1,2 нм. В случае синтеза фосфатов кальция в матрицах о-ПП и ПЭВП с однородным распределением пор по объему после выжигания оставалась пористая пластинка ГАП толщиной около 15-20 мкм (это соответствует толщине исходного слоя наполнителя в пленке), состоящая из сферических частиц диаметром 50-90 нм (рис.2б,в). Поскольку зарождение и рост частиц фосфатов происходит преимущественно по гетерогенному механизму на поверхности фибрилл и стенках пор, полученные различия в морфологии кристаллов ГАП можно связать с различиями в структуре крейзов, а именно, для классических крейзов характерно наличие длинных, тонких фибрилл, длина которых может достигать нескольких микрон, в процессе делокализованного механизма происходит образование относительно коротких (не более 100-130 нм) фибрилл.

Таким образом, предложенный подход матричного синтеза фазы гидроксиапатита в пористых полимерных пленках, полученных по механизму крейзинга, позволяет направленно регулировать ее структуру. Это представляется важным для создания имплантов костной ткани с оптимальными свойствами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01017).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Studart A.R., Gonzenbach U.T., Tervoort E., Gauckler L.J., Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review // J. Am. Ceram. Soc., 2006, V. 89, № 6, P. 1771-1789.
2. Yang X., Li Y., Lemaire A., Yu J., Su B., Hierarchically structured functional materials: Synthesis strategies for multimodal porous networks // Pure Appl. Chem., 2009, V. 81, № 12, P. 2265-2307.
3. Бакеев Н.Ф., Волынский А.Л., Никонорова Н.И., Абрамчук С.С., Трофимчук Е.С., Фадеева И.В., Баринов С.М., Кристаллизация гидроксиапатита в пористых полимерных матрицах, полученных по механизму крейзинга // ДАН. Химия, 2009, Т. 426, № 1-3, С. 63-65.
4. Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Нестерова Е.А., Мальцев Д.К., Якухнов С.А., Иноземцева М.Н., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Получение нанопористых неорганических пластин // Российские нанотехнологии, 2012, Т. 7, № 7-8, С. 41-46.

**ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТЫХ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ
RECEPTION OF CAST ALUMUMATRIC COMPOSITES USING ALUMINUM
NITRIDE**

Уварова И.А.¹, Титова Ю.В.¹
Uvarova I.A., Titova Yu.V.

¹ *Россия, Самарский государственный технический университет, mr.simple2@mail.ru*

При малом весе нанокomпозиты Al-AlN обладают повышенными физико-механическими свойствами, в том числе при высоких температурах до 400-550°C, что делает их весьма привлекательными для применения в автомобильной, ракетно-космической и полупроводниковой технике [1]. Однако из-за большой длительности и энергопотребления, дорогого и сложного оборудования, малой производительности существующих твердофазных методов порошковой металлургии и жидкофазных металлургических процессов изготовления нанокomпозитов Al-AlN, до сих пор отсутствуют освоенные технологии промышленного производства этих композитов.

Заметный вклад в решение этих проблем может внести использование достижений простой энергосберегающей порошковой технологии на основе процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для решения задачи получения нанопорошка AlN по ресурсосберегающей технологии СВС перспективно использование такого ее варианта как азидная технология СВС, которая обозначается, как СВС-Аз и основана на использовании азидна натрия NaN_3 в качестве твердого азотирующего реагента и галоидных солей [2]. Оценка стоимости нанопорошков марки СВС-Аз показывает, что из-за простоты технологии и оборудования они могут быть в 2-3 раза дешевле аналогичных нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза.

Для получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия по азидной технологии СВС использовались галоидные соли AlF_3 и Na_3AlF_6 [3, 4]. Процесс СВС должен был протекать в соответствии с реакциями



Побочный продукт NaF хорошо растворяется в воде, поэтому после водной промывки должен был получаться чистый порошок нитрида алюминия. Однако в реальности оказалось, что промытые продукты горения содержат большое количество (примерно одну треть по массе) водонерастворимой примеси соли Na_3AlF_6 . Например, в случае исходной смеси « $\text{AlF}_3+3\text{NaN}_3$ » промытые продукты СВС-Аз состоят из двух фаз: AlN – 65 % и Na_3AlF_6 – 35 %. Эти продукты представляют собой нитевидные кристаллы AlN диаметром 50-100 нм, покрытые Na_3AlF_6 . Аналогичные результаты были получены для исходной системы « $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaN}_3$ ». Но этот побочный продукт Na_3AlF_6 является типичным флюсом «криолит» для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов, и может способствовать вводу нанопорошка AlN в расплав алюминия. В связи с этим нанопорошок AlN марки СВС-Аз не освобождался от побочного продукта Na_3AlF_6 , а вместе с ним замешивался в расплав алюминия или алюминиевого сплава для получения ex-situ нанокomпозита Al-AlN [4, 5].

Нанопорошок нитрида алюминия имеет низкую насыпную плотность (1800-2000 кг/м³), что затрудняет его погружение в расплав алюминия с большей плотностью 2300 кг/м³; частицы нанопорошка плохо смачиваются жидким алюминием, слипаются в агломераты и окисляются на поверхности расплава, в связи с чем прямое замешивание порошкообразного AlN в насыпном виде в расплав алюминия не приводит к успеху. Поэтому представляет несомненный интерес исследование простых способов ввода сравнительно дешевого нанопорошка нитрида алюминия, полученного по азидной технологии СВС, в расплав

алюминия для получения ex-situ по жидкофазной технологии нанокompозита Al-AlN с содержанием AlN более 0.1 % мас.

В работе [4] исследовался способ ввода с использованием нанопорошковой псевдолигатуры. Промытый продукт СВС-Аз смешивался с порошком меди, подвергался механической активации и прессовался в брикет нанопорошковой псевдолигатуры состава $\text{Cu-4\%(AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6)$. Такой брикет массой 2,5 г полностью растворился в расплаве алюминия А7 массой 198 г при температуре 850°C и позволил ввести армирующие частицы AlN в алюминиевый сплав, образовав литой композиционный сплав расчетного состава Al-1. Рентгенофазовый анализ литого образца показал наличие линий алюминия, алюминида меди Al_4Cu_9 , меди и нитрида алюминия в составе сплава, что свидетельствует об усвоении расплавом алюминия порошка нитрида алюминия, но отсутствие линий галоидной соли Na_3AlF_6 , то есть эта соль сыграла роль флюса в расплаве алюминия, но в состав затвердевшего сплава не вошла. При увеличении содержания нанопорошка $\text{AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6$ в брикете нанопорошковой псевдолигатуры свыше 4% брикет переставал растворяться полностью в расплаве алюминия, поэтому получить композиционный сплав с содержанием AlN более 0.035% не удалось при таком способе ввода нанопорошка AlN в расплав.

В работе [5] был предложен другой способ ввода наночастиц AlN марки СВС-Аз в расплав алюминий-магниевого сплава АМг6 в виде композиционной лигатуры, полученной сплавлением флюса карналлит $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2$ с нанопорошком ($\text{AlN+35\%Na}_3\text{AlF}_6$). В нагретый до 400°C тигель засыпали порошок флюса карналлит, после его расплавления перегревали расплав до 800 °C и при постоянном помешивании вводили порошок $\text{AlN-Na}_3\text{AlF}_6$ в соотношении: 8 частей флюса карналлит, 2 части порошка $\text{AlN-35\%Na}_3\text{AlF}_6$ так, чтобы расплав оставался всегда в жидком или «кашеобразном» состоянии. После ввода всего порошка расплав раскладывали в графитовые формы в виде кусков лигатуры. Сплав АМг6 легировали этими кусками лигатуры из расчета 0,1 % AlN и 1,0 % AlN. Ввод композиционной лигатуры карналлит - $\text{AlN-35\%Na}_3\text{AlF}_6$ в расплав АМг6 осуществляли при температуре расплава 720-730 °C, выдерживали в течение 5 минут и заливали в кокиль для получения прутка композита АМг6-AlN диаметром 22 мм и длиной 170 мм. Так удалось получить нанокompозит с матрицей из алюминий-магниевого сплава АМг6, содержащего до 1 % армирующей фазы нанопорошка AlN.

Исследовался также способ ввода 5% нанопорошка AlN в твердо-жидкий расплав сплава АМ5 путем замешивания при температуре 630-670 °C и выдержки в течение 10 мин для получения однородной консистенции. Однако после нагрева расплава до жидкого состояния нанопорошок начал всплывать и оседать на стенках тигля. Литой нанокompозит с 5%AlN получить не удалось и этим способом.

Наконец, была предпринята попытка получить литой нанокompозит Al-10%AlN путем нагрева навески нанопорошка $\text{AlN-35\%Na}_3\text{AlF}_6$ на дне тигля до 900 °C в течение 15 мин с последующей заливкой нагретого порошка расплавом алюминия А7, нагретым до 850 °C. После выдержки в течение 5 мин расплав вылили из тигля, а порошковая смесь практически целиком осталась на стенках тигля.

Таким образом, получение ex-situ литого дискретно армированного алюмоматричного композита с повышенным содержанием (1-10%) армирующей фазы нанопорошка AlN остается пока нерешенной задачей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Borgonovo C. , D. Apelian, M.M. Makhlof, JOM, 63, 2011, pp. 57-64.
2. Bichurov G.V., Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties, and Applications, ed. by A.A. Gromov and L.N. Chukhlomina, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, p. 229.
3. Amosov A. P., Yu. V. Titova, D. A. Maidan and A. V. Sholomova, Rus. J. Inorg. Chem., 61, 2016, pp. 1225–1234.
4. Titova Y.V., A.V. Sholomova, A.A. Kuzina, D.A. Maidan and A.P. Amosov, IOP Conf. Series:

Materials Science and Engineering, 156, 2016, 012037.

5. Amosov A.P., Y.V. Titova, I.Y. Timoshkin, A.A. Kuzina, Key Engineering Materials, 684, 2016, pp. 302-309.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И НАНОВОЛОКОН γ -Al₂O₃ (NAFEN™): СИНТЕЗ И СВОЙСТВА, ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АППРЕТА

NANOCOMPOSITES BASED ON COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH PROPYLENE AND γ -Al₂O₃ NANOFIBERS (NAFEN™): SYNTHESIS AND PROPERTIES, INFLUENCE OF THE NATURE OF THE COUPLING AGENT

Файнгольд Е.Е., Бравая Н. М., С.Л. Саратовских, А.Н. Панин, И.В. Жарков, О.Н. Бабкина, М.Л. Бубнова, С.Г. Васильев, В.И. Волков, М.В. Лобанов

Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Zharkov I.V., Babkina O.N., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., V.I. Volkov, M.V. Lobanov

Россия, Институт проблем химической физики РАН, fevgeny@mail.ru

Синтез новых нанонаполненных этилен-пропиленовых эластомерных материалов является актуальной задачей для создания резино-технических изделий с улучшенными свойствами.

В работе представлены результаты синтеза новых эластомерных нанокмозитов, содержащих ранее не применявшийся для этих целей нанонаполнитель Нафен (Nafen™, нановолокна γ -Al₂O₃ с характерными размерами $l \sim 100$ нм, $d \sim 10$ нм), а также продемонстрированы их физико-механические свойства.

На первом этапе работы для улучшения совместимости гидрофильного неорганического наполнителя с гидрофобной матрицей полиолефина отработан способ модификации нового нанонаполнителя методом силанирования. Силанирование проводили тремя органосиланами: триметоксивинил-, триметоксиоктенил и триэтоксиоктил силанами. Модификация включает в себя гидролиз силана и последующую конденсацию с поверхностными гидроксильными группами Нафена. Получены три типа модифицированного нанонаполнителя.

Анализ модифицированного Нафена твердофазным ЯМР (CP MAS NMR (¹³C и ²⁹Si)) показал отсутствие остаточных алкокси групп (полное прохождение гидролиза силана) и позволил идентифицировать тип образующихся силоксановых групп (T², T³). Методом энергодисперсионного рентгеновского анализа показано, что модификация триметоксиалкилсиланами сопровождается значительным вкладом реакций самоконденсации силанов, а в случае триэтоксиоктилсилана преобладает конденсация с поверхностными Al-OH группами Нафена, что обеспечивает более однородное распределение модификатора на частицах нанонаполнителя.

Синтез нанокмозитов проводили каталитической сополимеризацией этилена с пропиленом *in situ* в присутствии модифицированных органосиланами нановолокон γ -Al₂O₃ (Нафен). Используемый подход к синтезу полиолефиновых нанокмозитов является альтернативой энергоемкому и небезопасному по отношению к деструкции полимера процессу смешения нанонаполнителя с полиолефином в расплаве и является перспективным для возможного промышленного применения. Для проведения сополимеризации применяли каталитическую систему *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂/изобутилалюмоксан. Установлено участие двойных связей алкилсиланов в процессе сополимеризации, наиболее выраженное для октенилсилана.

Данные, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы нанонаполнителя, модифицированного винилсиланом, распределены в полимерной матрице в виде изолированных частиц и небольших ассоциатов, наночастицы с

октенилсиланом встречаются в виде укрупненных агломератов. В нанокompозитах с Нафеном, модифицированных октилсиланом, нанонаполнитель распределен в полимерной матрице в виде изолированных волокон. Физико-механические испытания нанокompозитов в сравнении с ненаполненным сополимером показали ухудшение прочностных и эластомерных свойств сополимера при наполнении октенилсиланомодифицированным нанонаполнителем и существенное их улучшение для образцов сополимера с Нафеном, модифицированным октил- (0.63 вес. %; $\sigma_p \sim$ в 2.4 раза, $\epsilon_p \sim$ в 1.2 раза) и винил- (0.1–3.0 вес. %; $\sigma_p \sim$ в 1.4 раза, $\epsilon_p \sim$ в 1.2 раза) силанами.

Полученные результаты демонстрируют большой потенциал нафеносодержащих этиленпропиленовых нанокompозитов в качестве перспективных эластомерных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками.

ЭВОЛЮЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Na_xCoO_2 EVOLUTION OF CHEMICAL COMPOSITION OF ELECTRODE MATERIAL BASED ON Na_xCoO_2

Фатыхов Р.Р.¹, Хантимеров С.М.¹, Сулейманов Н.М.^{1,2}, Шустов В.А.¹

Fatykhov R.R., Khantimerov S.M., Suleimanov N.M., Shustov V.A.

¹ Россия, Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского обособленное структурное подразделение ФГБУН «ФИЦ «КазНЦ РАН», nice.fatykhov@mail.ru

² Россия, ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», nail.suleimanov@mail.ru

Портативные накопители энергии, например литий-ионные аккумуляторы, благодаря своим компактным размерам и высокой плотности энергии, широко используются в различных современных электронных устройствах. Характеристики аккумуляторов, такие как циклируемость, скорость заряд/разряда, определяются в основном свойствами электродных материалов. Циклируемость (или количество циклов заряда/разряда) аккумулятора зависит от устойчивости электродных материалов к действию химически-активного электролита, а также от устойчивости их структуры к процессам интеркаляции и деинтеркаляции ионов – носителей заряда. Скорость заряда/разряда определяется подвижностью ионов в структуре электродного материала. В последние десятилетия ведется поиск все новых электродных материалов на основе оксидов щелочных и переходных металлов для достижения улучшенных электрохимических характеристик таких аккумуляторов. Одним из перспективных материалов является кобальтит натрия Na_xCoO_2 . Окислительно-восстановительный потенциал натрия (–2.71 В) близок к литию (–3.04 В), что позволяет рассматривать его в качестве альтернативы традиционно используемого Li_xCoO_2 [1]. Известно, что определяющим для магнитных [2], электронных [3] свойств и проводимости [4] соединения является уровень содержания натрия в Na_xCoO_2 , т.е. значение коэффициента x .

Целью работы является изучение влияния на содержание натрия длительной экспозиции данного электродного материала при нормальных условиях температуры, влажности и давления.

Образцы Na_xCoO_2 разного отклонения от стехиометрии x (0,53; 0,58; 0,75; 0,79) были получены твердофазным методом, путем смешивания в соответствующих пропорциях Co_3O_4 , Na_2CO_3 , и нагрева в интервале температур 400–800 К. Образцы Na_xCoO_2 исследовались методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, электронного парамагнитного резонанса. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи

рентгенофазового анализа, обработка спектров проводилась с использованием программы Maud [5].

На рисунке 1 приведена микрофотография образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$.

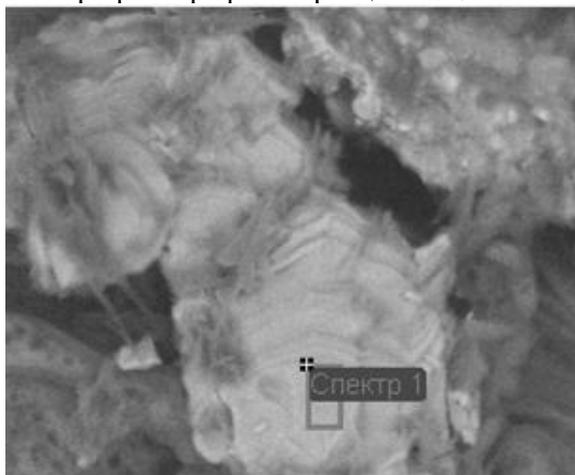


Рис.1 СЭМ - изображение образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$.

Проведенный через 12 месяцев энергодисперсионный анализ выделенных участков (рис. 1) показал, что в данных участках отношение Na/Co почти 2 раза отличается от исходного значения x и составляет 0.45-0.46. На рис. 2 представлен фрагмент рентгенограммы, соответствующий рефлексу 002 образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$. Видно, что происходит смещение положения пика от 16.16° к 15.70° , которое свидетельствует об увеличении параметра ячейки c . Известно, что увеличение параметра ячейки c показывает уменьшение содержания натрия в $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ [6].

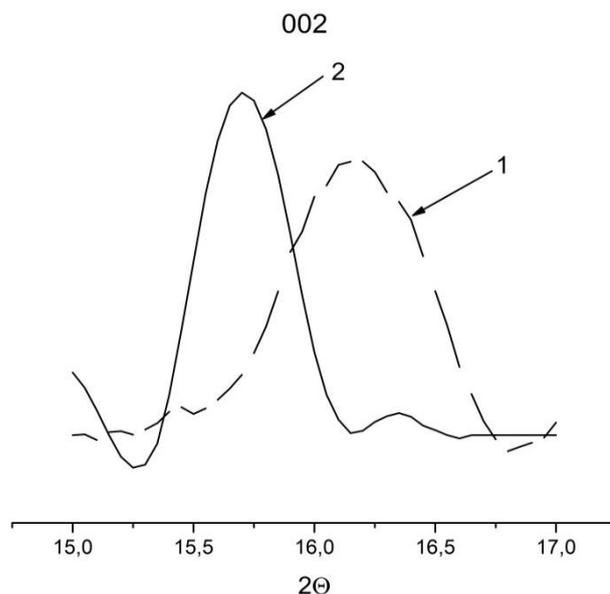


Рис.2 Участок рентгенограммы рефлекса, соответствующий [002], где 1 – исходный образец $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$; 2 – после хранения в нормальных условиях в течение 12 месяцев.

По результатам проведенного фазового анализа образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$ в программе Maud, обнаружено, что в данном образце содержание фазы Na_xCoO_2 составляет 0.081%, а 0.918% составляет гидроксид натрия (NaOH).

Таким образом, показано, что происходит эволюция состава образца $\text{Na}_{0.79}\text{CoO}_2$, которая связана с выходом ионов натрия из межслойного пространства кобальтита в результате диффузии и взаимодействия с содержащимися в атмосферном воздухе парами воды и оксида

углерода с образованием гидроксида натрия (NaOH) и карбоната натрия (Na₂CO₃), тем самым оказывая влияние на электрохимические свойства данного электродного материала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Багоцкий В. С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
2. Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of γ -Na_xCoO₂ (0.70 ≤ x ≤ 0.84) [Text] / S. Hiroya, T. Satoshi, T. Naohito, T.-M. Eiji // J. Phys. Soc. Jpn. – 2004. – Vol.73. – P. 2081-2084.
3. Precise Control of Band Filling in Na_xCoO₂ [Text] / Y. Daisuke, M. Yuji, O.Yoshihiko et al. // J. Phys. Soc. Jpn. – 2007. – Vol.76. – P. 063705.
4. Simultaneously enhanced thermoelectric power and reduced resistivity of Na_xCo₂O₄ by controlling Na nonstoichiometry [Text] / T. Motohashi, E. Naujalis, R. Ueda et al. // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol.79. – P. 1480-1482.
5. Rietveld texture analysis from diffraction images / L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia et al. // Z. Kristallogr., Suppl. – 2007. – Vol.26. – P. 125-130.
6. Role of Doping and Dimensionality in the Superconductivity Na_xCoO₂ / M. Bañobre-López, F. Rivadulla, R. Caudillo et al. // Chem. Mater. – 2005. – Vol.17. – P. 1965-1968.

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТЕХОЛАМИНОВ И ИХ МЕТАБОЛИТОВ

NEW ANALYTICAL SYSTEMS BASED ON SILVER TRIANGULAR NANOPATES FOR DETERMINATION OF CATEHOLAMINS AND THEIR METABOLITES

Фурлетов А.А.¹, Зайцев В.Д.¹, Апяри В.В.¹, Гаршев А.В.^{1,2}, Волков П.А.³, Дмитриенко С.Г.¹
Furletov A.A., Zaytsev V.D., Aparyi V.V., Garshev A.V., Volkov P.A., Dmitrienko S.G.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, aleksei_furletov@mail.ru

² Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

³ Россия, Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Катехоламины представляют собой физиологически активные вещества, выполняющие в организме человека и животных множество различных функции, таких как регулирование деятельности эндокринных желез, психомоторной деятельности и состояния нервной системы. Своевременное обнаружение отклонений от нормы содержания катехоламинов и их метаболитов в различных биологических и лекарственных объектах позволяет произвести своевременную диагностику организма на наличие заболеваний, связанных с регуляцией этих гормонов, а также организацию контроля необходимой дозировки в лекарственных препаратах. Все это обуславливает необходимость разработки экспрессных, чувствительных и недорогих способов определения катехоламинов в объектах различной природы.

В настоящее время внимание многих исследователей привлекает использование треугольных нанопластинок (ТНП) серебра в качестве нового спектрофотометрического реагента в химическом анализе. Их уникальные оптические свойства обусловлены явлением поверхностного плазмонного резонанса (ППР), обуславливающего наличие интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Высокая чувствительность ТНП серебра по отношению ко многим анализам в сочетании с простотой получения делает их перспективным реагентом для определения широкого круга соединений.

Целью данной работы являлось изучение возможности определения катехоламинов (адреналин, норадреналин, допамин) и их метаболитов (ванилилминдальная кислота,

гомованилиновая кислота) методами оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии с использованием новых аналитических систем на основе ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поливинилпирролидоном.

Установлено, что при взаимодействии катехоламинов и их метаболитов с ТНП серебра, полученных борогидридным методом, происходит уменьшение оптической плотности раствора, а также гипсохромное смещение полосы ППП, что было положено в основу способов их спектрофотометрического определения. Изучено влияние рН, времени и концентраций реагирующих веществ на взаимодействие аналитов с ТНП серебра. Пределы обнаружения катехоламинов и их метаболитов в выбранных оптимальных условиях уменьшаются в ряду допамин > норадреналин > адреналин > ванилилминдальная кислота > гомованилиновая кислота и составляют 130, 4, 3, 1 и 0.25 мкМ соответственно. Оценена селективность определения по отношению к ряду распространенных катионов и анионов при их многократном избытке. Предложенная методика успешно использована для анализа реальных объектов. Достоинствами предложенной методики являются экспрессность, простота проведения анализа и доступность аналитического оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10001). Отдельные эксперименты проведены с использованием оборудования в рамках Программы развития Московского университета.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ELASTOMER NANOCOMPOSITES BASED ON BUTADIENE-NITRILE RUBBER

Ханкишиева Р.Ф., Мамедов Ш.М., Ахундзаде Г.Н., Исмаилова П.И., Мамедов А.Х.
Hankishiyeva R.F., dr. Mammadov S.M., Akhundzada H.N., Ismailova P.I., Mammadov A. K.
*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан,
renanamazova@gmail.com*

Нанотехнология - стала одной из ключевых технологий XXI века, создание новых полимерных материалов на основе эластомерных нанокomпозитов для различных устройств нефтяной и газовой промышленности является актуальным на сегодняшний день. Воздействие наноразмерных частиц направлено, прежде всего, на улучшение физико-механических и эксплуатационных показателей, так как, свойства эластомерных композитов тесно связаны со свойствами с использованными наполнителями. Имеющиеся в литературе сведения о механизме нанопорошков оксидов в системах довольно противоречивы. Особенно отчётливо это проявляется при сшивании непредельных эластомеров акриловыми соединениями, где роль оксида сводится, главным образом образованию в пространстве эластомерах дополнительных связей адсорбционного характера, способствующих повышению механических свойств. Причём доля этих связей тем выше, чем больше удельная поверхность и размер порошка оксидов металлов.

Например, углеродные нанотрубки появились как новые наполнители для усиления межфазного взаимодействия и улучшения диэлектрических свойств каучука [1,2]. Выяснилось что, участие наночастицы Si₃N₄ может улучшить устойчивость к старению, маслостойкость, износостойкость и низкое сопротивление к разрыву бутадиен стирольного каучука [3]. Кроме того, наноразмерные кремнезем [4] и TiO₂ [5] оказывают свое уникальное усиливающее действие на улучшение характеристик эластомерных композитов.

Применение нанопорошков оксидов металлов позволяет сократить расход каучука и направленно влиять на свойства получаемых материалов. Самым распространённым нанопорошком в технологии эластомеров является оксиды металлов.

С целью выяснения роль нанопорошков при сшивании БНК дисульфохлоридом-бензолам были взяты оксиды, характеризующиеся различной реакционно способностью по отношению к хлористому водороду Al_2O_3 и ZnO . Поскольку активность оксидов в значительной мере определяется средним размером частиц и шириной запрещённой зоны (3,3 эВ), которая является высокоактивным соединением, а оксид алюминия не активна. Выбор оксидов для работы проводился в зависимости от величины размеров частиц и удельной поверхностью (ZnO 20-25 нм, удельный поверхность 250 м²/г, Al_2O_3 40-50 нм, удельный поверхность 180 м²/г).

Изменение механических характеристик нановулканизатов в любых физических полях, в конечном счете, обусловлено протеканием конкурирующих процессов сшивания и разрыва химических связей, а также изменением потенциала межмолекулярного взаимодействия.

В тоже время характер и глубина этих изменений определяются конкретном видом внешнего воздействия на наноразмерные полимерные системы. [6] Последовательное или одновременное воздействие температуры и излучений может привести к сшиванию нанокмполитов (квасисистем) в заданном направлении.

При определения физико-механических свойств ненаполненных нановулканизатов на основе БНК установлено, что наноксид цинк совместно с ДСХБ реакционноспособность при всех видах вулканизации. Радиационные вулканизаты уступают термическим по прочностным свойствам (табл.1.)

Для выяснения влияния температуры (423К×40 мин) и γ -излучений на нанокмполитов установлено, что у термических вулканизатов содержащих в полимерных система ZnO и ДСХБ накопление остаточной деформации сжатия и степень набухания меньше (табл.3), снижение изменение массы радиационных и термических нановулканизатов связано ростом выхода поперечных С-С связей. При дозе 800кГр эластомер утрачивает эластичность и относительное удлинение.

Повышение дозы до 1000 кГр приводит к деструкции пространственной сетки радиационных вулканизатов. Результаты занесены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние наноразмерных порошков оксиды металлов на физико-механические показатели эластомеров на основе БНК

Показатели	Системы		Продолжит ельность сшивание, мин	Облученный		Доза, кГр	Без нано порошков оксида
	БНК- ДСХБ- ZnO	БНК- ДСХБ- Al ₂ O ₃		БНК- ДСХБ- ZnO	БНК- ДСХБ- Al ₂ O ₃		
	1	2		1	2		
Прогность при растяжение, МПа	11,3	8,0	40	6,2	5,1	500	4,9
Относительн ое удлинение, %	690	730		770	795		800
Твердость по Шору, ус. Ед.	38	31		32	30		27
Эластичност ь по отскоку, %	41	45		48	50		50

Накопление остаточной деформации при сжатии, (20%, 423К, 72 ч)	42	56	40	62	50	500	35
Изменение массы в смеси бензин-бензол (3:1) 353К, 24 ч.	38	45	40	31	44	500	26

Таким образом, приведенные исследования позволили выявить влияние инициатора нанооксид металлов (ZnO , Al_2O_3) на процесс термического и радиационного сшивания БНК и установить эффективность сшивающего (ДСХБ) и иницирующего действия нанооксидов металлов вплоть до температуры и дозы облучения 423К и 500-800кГр. Полученные данные по параметрам пространственной сетки и механическим свойствам термо- и радиационных вулканизатов подтверждают возможность расширения области применения указанных материалов.

Однако, механизм влияния наноразмерных порошков оксид металлов на термо и радиационно химических процессов, обуславливающих наблюдаемое изменение свойств, подлежит дальнейшему изучению.

Использование активирующие действия наноразмерных оксидов металлов один из перспективных путей влияния на радиационно-химической процессы формирования наноразмерных оксидов металлов и управление физико-химическими и механическими свойствами содержащие полимерные наноразмерные композиты.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Verge P., Peeterbroeck S., Bonnaud L. and P. Dubois, Investigation on the dispersion of carbon nanotubes in nitrile butadiene rubber: Role of polymer-to-filler grafting reaction // *Compos. Sci. Technol.*, 2010, vol. 70, pp. 1453-1459.
2. Valentini L., Bittolo B.S., Hernández M., Lopez-Manchado M.A., Pugno, N.M., Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and ice phobic properties // *Composites Science and Technology*, 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.01.050.
3. Tai Y.L., Qian J.S., Miao J.B., Xia R., Zhang Y.C., Yang Z.G. Preparation and characterization of Si_3N_4/SBR nanocomposites with high performance, *Mater. Des.*, 2012, v. 34, pp. 522–527.
4. Surya I., Ismail H. and A.R. Azura, The comparison of alkanolamide and silane coupling agent on the properties of silica-filled natural rubber (SMR-L) compounds // *Polym. Test.*, 2014, v. 40, pp. 24 -32.
5. Dang Z.-M., Xia Y.-J., Zha J.-W., Yuan J.-K. and Bai J. Preparation and dielectric properties of surface modified $TiO_2/silicone$ rubber nanocomposites // *Mater. Lett.*, 2011, v. 65, pp. 3430.
6. Maiti M., Bhattacharya M. and Bhowmick A. K. *Elastomer Nanocomposites*, Rubber Chemistry and Technology, v. 81, No 3, pp. 384-469, 2008.

**ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО $Al_xGa_{1-x}N$ ОТ
МАССОВОЙ ДОЛИ AL И ТОЛЩИНЫ
DEPENDENCE OF THIN-LAYERED $Al_xGa_{1-x}N$ THERMAL CONDUCTIVITY ON AL MASS
FRACTION AND THICKNESS**

Чернодубов Д.А., Инюшкин А.В., Майборода И.О.
Chernodoubov D.A., Inyushkin A.V., Mayboroda I.O.

*Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
Chernodubov_DA@nrcki.ru*

Методом 3-омега измерена эффективная теплопроводность многослойной структуры $Al_xGa_{1-x}N$ на сапфире. Полученное значение в $2,5 \pm 0,1$ Вт/м⁻¹·К⁻¹ значительно меньше значений, соответствующих объемным кристаллам AlN и GaN из-за повышенного фоновое рассеяния вследствие разупорядоченности сплава и граничных тепловых сопротивлений между слоями структуры. В рамках теории Каллуэя была построена модель для учета влияния массовой доли алюминия и толщины слоев на теплопроводность.

Полевые транзисторы с высокой подвижностью электронов (ТВПЭ), изготовленные на основе гетеропереходов $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ позволяют достигать высокой плотности мощности – более 30 Вт/см, за счет чего широко используются в современной электронике [1]. Такое значение плотности мощности поднимает вопрос теплоотвода в таких элементах – плохой теплоотвод приводит к росту температуры и перегреву, что, в свою очередь, снижает их эффективность [2].

Один из параметров, определяющий теплоперенос в структуре ТВПЭ – теплопроводность буферных слоев, выращенных на подложке перед ростом GaN. Для этого, в том числе, используются тонкопленочные слои $Al_xGa_{1-x}N$ толщиной менее микрона, позволяющие улучшить параметры ТВПЭ за счет лучшего согласования параметра решётки с GaN [3].

При этом, улучшая структуру слоя GaN, буферные слои $Al_xGa_{1-x}N$ увеличивают общее тепловое сопротивление структуры, тем самым ухудшая теплоотвод. Известно, что при относительно высокой теплопроводности объемных кристаллов чистых AlN и GaN теплопроводность $Al_xGa_{1-x}N$ меньше их более чем на порядок [4]. Кроме того, в случае многослойной структуры буфера на величину его эффективной теплопроводности влияют конечные толщины тонких слоев, увеличивающие величину рассеяния фононов на границах, и граничные тепловые сопротивления между слоями.

В данной работе исследована была исследована эффективная теплопроводность многослойных структур $Al_xGa_{1-x}N/Al_2O_3$. Исследуемые образцы наносились на сапфировую подложку толщиной 0,42 мм методом молекулярно-лучевой эпитаксии в следующем порядке:

1. Слой AlN толщиной 10 нм, нанесенный при низкой температуре,
2. Слой AlN толщиной 150 нм, нанесенный при высокой температуре,
3. Слой $Al_{1-x}Ga_xN$ толщиной 220 нм, с градиентом x от 0 до 0,4,
4. Слой $Al_{0,6}Ga_{0,4}N$ толщиной 140 нм,
5. Слой $Al_{1-x}Ga_xN$ толщиной 60 нм, с градиентом x от 0,4 до 0,95.

Эффективная поперечная теплопроводность буферных слоев была измерена методом 3-омега, детали которого приведены в работе [5]. Для измерений на поверхность образцов методом фотолитографии на подслое хрома были нанесены золотые нагреватели толщиной 200 нм, длиной 2 мм и ширинами от 5 до 40 мкм.

В рамках модели Каллуэя была рассчитана теплопроводность тонкой плёнки $Al_xGa_{1-x}N$ в зависимости от массовой доли алюминия x и её толщины. Для этого была использована модель виртуального кристалла из работы [6]. Полученный результат согласуется с измеренным значением эффективной теплопроводности.

Представленная работа проведена при частичной поддержке НИЦ «Курчатовский

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Wu Y. F. et al. 30-W/mm GaN HEMTs by field plate optimization //IEEE Electron Device Letters. – 2004. – Т. 25. – №. 3. – С. 117-119.
2. Lall P., Pecht M., Hakim E. B. Influence of temperature on microelectronics and system reliability: A physics of failure approach. – CRC press, 1997.
3. Yu X. et al. Reduction in leakage current in AlGaIn/GaN HEMT with three Al-containing step-graded AlGaIn buffer layers on silicon //Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – Т. 53. – №. 5. – С. 051001.
4. Liu W., Balandin A. A. Thermal conduction in Al x Ga 1– x N alloys and thin films //Journal of Applied Physics. – 2005. – Т. 97. – №. 7. – С. 073710.
5. Chernodoubov D. A., Inyushkin A. V. Automatic thermal conductivity measurements with 3-omega technique //Review of Scientific Instruments. – 2019. – Т. 90. – №. 2. – С. 024904.
6. Abeles B. Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures //Physical Review. – 1963. – Т. 131. – №. 5. – С. 1906.

АНАЛИЗ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ANALYSIS AND ESTIMATION OF THE POSSIBILITY OF PRODUCING PERSPECTIVE COMPOSITION MATERIALS BASED ON DETONATION CARBON NANOSTRUCTURES

Шаповалова О.В.

Shapovalova O.V.

Россия, ФИЦ ХФ РАН, shapovalova@chph.ras.ru

Нанокompозиты – новый перспективный тип материалов с набором уникальных свойств. Отличаясь от обычных композиционных материалов размерами частиц упрочняющей фазы, нанокompозиты позволяют реализовать высокий уровень, как специальных (электропроводность, магнитная проницаемость), так и механических свойств (прочность, вибро- и термо- устойчивость и др.) [1].

Производство и применение углеродных наноструктур и материалов на их основе становится отдельной отраслью промышленности, а исследования и разработки по созданию таких материалов – особым разделом науки о материалах. Одним из наиболее перспективных наполнителей для производства нанокompозитов являются углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ в 50-100 раз прочнее стали и имеют в шесть раз меньшую плотность. Модуль Юнга у УНТ вдвое выше, чем у обычных углеродных волокон. Под действием механических напряжений, превышающих критические, УНТ не разрушаются, а перестраиваются. УНТ термоустойчивы, не боятся вакуума и химически стойкие ко многим реагентам. УНТ обладают уникальными механическими характеристиками, из них можно создавать сверхпрочные и сверхлегкие композиционные материалы.

Углеродные наноструктуры (в том числе и УНТ) стали промышленным товаром, основой и компонентом большого числа новых материалов. Как правило, углеродные нанотрубки получают термическим распылением графитового электрода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия или каталитическим разложением углеводородов (ацетилен, метана и др.). Ученые постоянно продолжают искать новые «нетрадиционные» источники углерода для получения нанотрубок.

Существующие методы получения УНТ в макроскопических количествах осложнено высокой стоимостью и низкой производительностью. Существенное повышение

производительности синтеза УНТ может быть достигнуто благодаря переходу к синтезу в объеме. В этом случае производительность процесса синтеза пропорциональна не поверхности, а реакционному объему [2].

В настоящей работе представлены поисковые исследования перспективных технологий получения различных видов углеродных наноструктур детонационным синтезом, их селективного выделения из полученной смеси продуктов и возможность дальнейшего применения в производстве нанокompозитов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Огнев А.Ю., Теплых А.М., Батаев В.А., Окотруб А.В., Кудашов А.Г. Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. 2009. № 4 (37). С. 115-122.
2. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Краснодар. КубГУ. 2008. 55 С.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОУГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ. FUNCTIONAL NANO-CARBON STRUCTURES FROM GRAPHENE FRAGMENTS. QUANTUM-CHEMICAL MODELING.

Шестаков А.Ф.^{1,2}

Shestakov A.F.

¹*Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук, Россия, 142432
Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1., a.s@icp.ac.ru*

²*Россия, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского
Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы, 1,
стр.51*

Рассмотрены наноуглеродные структуры, состоящие из регулярно расположенных сшитых между собой фрагментов графена (см. рис 1). Их основной элемент – стопки параллельно расположенных графеновых листов, расстояние между которыми задается точками пришивки к другому графеновому листу. Оно примерно кратно диаметру бензольного кольца при перпендикулярном расположении соседних стопок. Существенно, что такая архитектура соединения обладает структурной нежесткостью и при согласованном вращении всех графеновых листов вокруг С-С связей меняется межплоскостное расстояние:

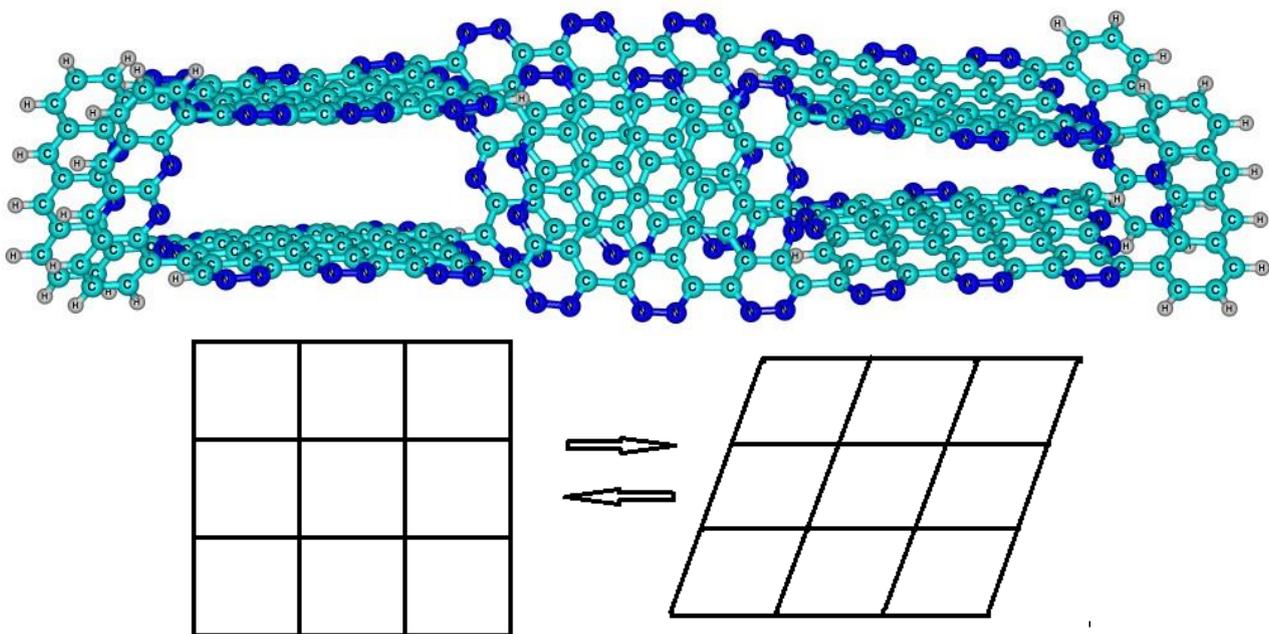


Рис.1 Структура модели наноуглеродной структуры.

В результате у такой наноуглеродной структуры появляется функциональное свойство – возможность подстраиваться под размер гостевых молекул, проникающих в пустоты между графеновыми листами. Это обеспечивает оптимальное взаимодействие с обоими графеновыми листами и энергетический выигрыш по сравнению с жесткой структурой.

Двусторонняя доступность графена обеспечивает максимальную (геометрическую) удельную поверхность $1270 \text{ м}^2/\text{г}$. Вместе с отмеченным выше энергетическим фактором это делает подобные наноуглеродные структуры привлекательными абсорбентами. Структура фрагмента структуры с размещением 8 молекул метана в полости приведено на рис. 2. Фактически двукратная энергия взаимодействия метана по сравнению с поверхностью графита дает очень высокую адсорбционную емкость при комнатной температуре при небольшом избыточном давлении.

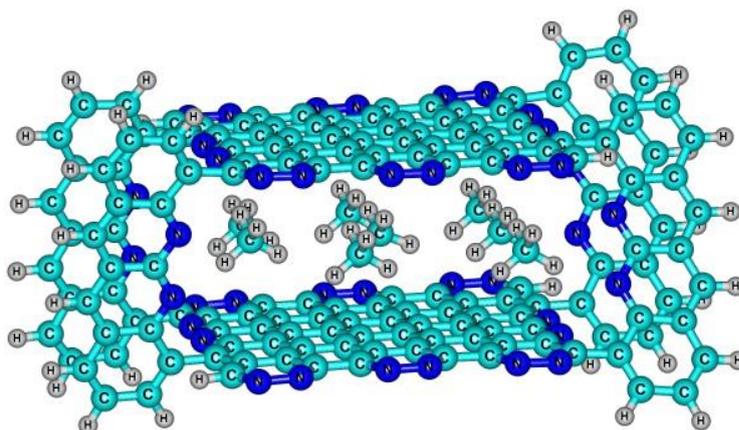


Рис.2 Фрагмент структуры с полным заполнением полости молекулами метана.

За счет структурной нежесткости одна и та же наноуглеродная структура может эффективно взаимодействовать с атомами щелочных металлов Li, Na, K, отличающимися размером. В случае атомов лития можно ожидать достижения предельной теоретической стехиометрии C_2Li . В рассмотренной модели (см. рис.3) используются атомы N на границах

графенового листа. Такое замещение позволяет в полной мере реализовать структурную нежесткость, так как С-Н связи, расположенные в непосредственной окрестности С-С связей между соседними стопками форсируют их взаимно перпендикулярное расположение из-за стерических препятствий. Кроме того, введение гетероатомов усиливает электроноакцепторные свойства системы и увеличивает ее сродство к атомам щелочных металлов.

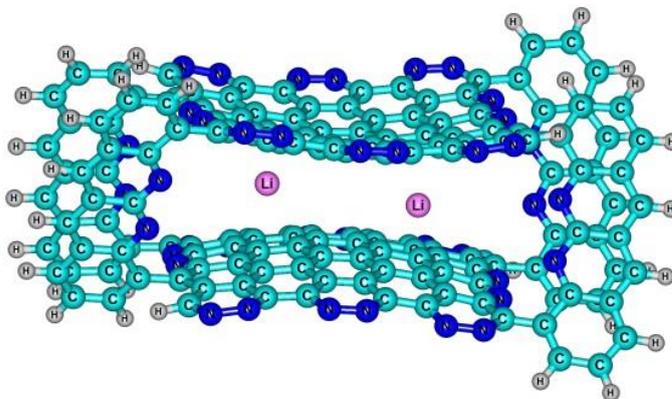


Рис.3 Фрагмент структуры с двумя атомами лития в полости.

Подходящий размер графеновых листов обеспечивает незначительное время диффузии из транспортной поры в центр полости. Поэтому рассмотренные нанотрубочные структуры при выполнении условия термодинамической выгодности интеркаляции или деинтеркаляции способны быстро менять свое состояние.

Все теоретические расчеты проводились с использованием вычислительных возможностей МСЦ РАН.

ОРИЕНТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ КАНАЛИРОВАНИИ КИЛОВОЛЬТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В УПОРЯДОЧЕННЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ ORIENTATION EFFECTS IN CHANNELING KILOVOLT ELECTRONS IN ORDERED COLLOIDAL SOLUTIONS

Шипко М.Н.¹, Степович М.А.², Сибирев А.Л.³, Мельникова О.С.¹, Смирнова А.И.⁴,
Усольцева Н.В.⁴

Shipko M. N., Stepovich M. A., Sibirev A. L., Melnikova O. S., Smirnova A. I., Usoltseva N. V.

¹Россия, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,
michael-1946@mail.ru

²Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,
m.stepovich@rambler.ru

³Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет,
alsibirev@mail.ru

⁴Россия, Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов,
nv_usoltseva@mail.ru

Ранее нами исследованы закономерности воздействия слабых импульсных магнитных полей на структуру и свойства электротехнических материалов [1-5]. В настоящей работе с целью выявления общих закономерностей влияния магнитоимпульсной обработки (МИО) на конденсированные наноматериалы рассмотрены некоторые возможности использования слабых импульсных магнитных полей для модификации структуры и свойств жидких сред. Изучено влияние слабых импульсов магнитного поля на ориентационные эффекты,

наблюдающиеся при прохождении киловольтных электронов (9 кэВ) в изотропном мицеллярном растворе поверхностно-активного вещества (ПАВ) цетилтриметиламмония бромистого. Картины углового распределения электронов, прошедших через исследованные водные среды и вышедших в воздух, изучались по вызванному ими в воздухе и регистрируемому в ГРВ камере [6] скользящему газовому разряду. ГРВ-изображения представляли собой совокупность максимумов, соответствующих направлениям (каналам) облегченного движения электронов. Установлено, что МИО раствора приводит к формированию индуцированного данным воздействием упорядочения, отражающегося в возникновении ближнего порядка мицеллярных структур и анизотропии свойств водной системы. Тип картин оптоэлектронной эмиссии зависит от числа импульсов магнитного поля и соответствует стереографическим проекциям плоскостей различных модификаций кубических и гексагональных упаковок [7-9]. Перераспределения (перегруппировки) ближнего порядка мицелл при изменении числа импульсов проявляются в изменении количества и пространственного расположения каналов облегченного движения электронов, а также в изменении их распределений по энергиям. Изучен характер зависимости ГРВ-изображений от концентрации ПАВ. Полученные результаты указывают на возможность использования эффекта каналирования низкоэнергетических электронов для создания и изучения типа упорядочения мицеллярных растворов ПАВ.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Костишин В.Г., Исаев И.М., Степович М.А., Савченко Е.С. Влияние магнитоимпульсной обработки на структуру и магнитные свойства ферритов // Известия РАН. Серия физическая, 2018, том 82, № 2. С.232-236.
2. Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G., Isaev I.M., Stepovich M.A., and Savchenko E.S. Effect of Magnetic Pulse Processing on the Structure and Magnetic Properties of Ferrites // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2018, vol. 82, no. 2. P.203-207.
3. Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А., Вирюс А.А., Каминская Т.П., Коровушкин В.В., Савченко Е.С., Еремин И.В. Влияние магнитоимпульсной обработки на микроструктуру и магнитные свойства аморфной электротехнической стали // Известия РАН. Серия физическая, 2018, том 82, № 8. С.1090-1095.
4. Shipko M.N., Tikhonov A.I., Stepovich M.A., Viryus A.A., Kaminskaya T.P., Korovushkin V.V., Savchenko E.S., and Eremin I.V. Effect of Magneto-Pulse Processing on the Microstructure and Magnetic Behavior of Amorphous Electrotechnical Steel // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2018, vol. 82, no. 8. P.988-992.
5. Шипко М.Н., Тихонов А.И., Степович М.А., Коровушкин В.В., Савченко Е.С., Корнев И.А. Влияние магнитоимпульсной обработки на магнитные свойства аморфной электротехнической стали // Прикладная физика, 2018, № 4. С.94-99.
6. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. – СПб.: Реноме, 2007. 286 с.
7. Шаскольская М.Л. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. 391 с.
3. Шипко М.Н., Степович М.А., Сибирев А.Л., Усольцева Н.В., Масленникова О.М., Смирнова А.И. // Известия РАН. Серия физическая, 2018, том. 82, № 8. С.1058-1062.
8. Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L., Usoltzeva N.B., Maslennikova O.M., and Smirnova A.I. Impact of Magnetic Pulses on the Structural State of Surfactant Solutions // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2018, vol. 82, no. 8. P.956-960.
9. Шипко М.Н., Усольцева Н.В., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Смирнова А.И., Степович М.А., Габдулсадыкова Г.Ф. // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2018, том. 18, № 1. С.47-52.

**САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ИЗ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ –
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ГАЗОВ
SELF-ORGANIZING SUPRAMOLECULAR STRUCTURES FROM CARBON
NANOTUBES AND HYDROCARBON MOLECULES – PERSPECTIVE MATERIALS
FOR GAS STORAGE**

Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., В.Ю. Яковлев, А.Л. Пулин
Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., V.Yu. Yakovlev, A.L. Pulin
*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва,
shkolin@bk.ru*

Одним из возможных направлений функционального применения углеродных нанотрубок является получение пористых материалов – адсорбентов с высокоразвитой микропористой структурой, которые могут быть использованы для аккумулирования технически важных газов, в частности, метана и водорода, для мобильных источников энергии.

Проведенные исследования показывают, что прямое использование открытых углеродных нанотрубок, для аккумулирования газов не позволяет получить выдающихся результатов, так как адсорбция в таких адсорбционных системах мала, из-за малого объема микропор, и низкой насыпной плотности, однако в случае упорядочивания углеродных нанотрубок в массивы, сформированные в виде упорядоченных пучков, где нанотрубки располагаются на определённых расстояниях друг от друга, таким образом, что адсорбция в большей мере протекает в пустотах между нанотрубками, то есть во вторичной пористости, такие структуры могут быть крайне эффективны для аккумулирования газов, в частности метана и водорода [1-3].

В настоящей работе численным методом молекулярной динамики исследована возможность образования супрамолекулярных структур из углеродных нанотрубок и молекул координаторов – углеводородов нормального, ароматического и циклического ряда. Моделирование проводилось в микроканоническом (N, V, T) ансамбле при постоянной температуре. Ячейка моделирования, представляла собой куб, с гранями 10 нм, края которого ограничены периодическими граничными условиями. Температура эксперимента выбиралась в диапазоне от 200 до 400 К на основе физико-химических свойств исследуемого для координации нанотрубок вещества. Для всех систем проводили исследования молекулярно-динамической траектории временем 2×10^{-9} с. Элементарный шаг интегрирования уравнения движения составил 10^{-15} с.

В процессе численного моделирования было установлено, что молекулы адсорбата «раздвигают» и ориентируют нанотрубки относительно друг друга, преимущественно в триангулярной упаковке. Количество молекул адсорбата и температура опыта при которых происходит самоорганизация углеродных нанотрубок в массив зависит от физико-химических свойств адсорбтива. При этом расстояние между нанотрубками в образованных супрамолекулярных структурах определяются, прежде всего, структурными параметрами и ориентацией относительно поверхности нанотрубок молекул координаторов. Установлено, что линейные молекулы алканов ориентируются планарно поверхности углеродных нанотрубок, поэтому для любого углеводорода нормального ряда C_3+ и выше, способного образовать с нанотрубками супрамолекулярную структуру, среднее расстояние между нанотрубками в массиве будет сохраняться. Различаться массивы нанотрубок будут только количеством молекул-координаторов способных скоординировать и сохранить их от разрушения. Для молекул циклических углеводородов, а также для молекул, имеющих в структуре бензольное кольцо, характерно расположение между нанотрубками преимущественно нормально к их поверхности. В связи с этим существует прямая

зависимость между диаметром молекулы в плоскости углеродного цикла или ароматического кольца и средним расстоянием между нанотрубками.

В таблице 1 представлены результаты расчета предельно возможных параметров дополнительной пористости супрамолекулярных структур образованной при использовании различных молекул координаторов УНТ/МК определенных по данным численного моделирования. Параметры пористой структуры W_0 , E_0 и X_0 , приведенные в таблице 1, соответствуют теории объёмного заполнения микропор М.М. Дубинина [4].

Таблица 1. Предельные параметры пористых супрамолекулярных структур УНТ/МК для разных молекул-координаторов

Молекулы координаторы		W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	X_0 , нм
Наименование	Хим. формула			
Циклопентан	C ₅ H ₁₀	0.84	21.2	1.13
<i>n</i> -пентан	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0.76	22.3	1.08
<i>i</i> -пентан	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	1.17	18.0	1.33
Бензол	C ₆ H ₆	0.95	20.0	1.20
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	1.02	19.2	1.25
Метилциклогексан	C ₇ H ₁₄	0.89	20.6	1.17
Этилциклопентан	C ₇ H ₁₄	1.26	17.3	1.39
1,1-диметилциклопентан	C ₇ H ₁₄	0.99	19.5	1.23
<i>n</i> -гептан	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	0.76	22.3	1.08
Кумол	C ₉ H ₁₂	1.17	18.0	1.33
<i>n</i> -нонан	<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	0.76	22.3	1.08
Нафталин	C ₁₀ H ₈	1.31	17.0	1.41

где W_0 , см³/г – объем микропор; E_0 , кДж/моль – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара бензола при 293 К; ρ_{ads} , г/см³ – плотность полученного материала, X_0 , нм – эффективный диаметр пор, образованных при использовании молекул координаторов (данный параметр напрямую связан со средним расстоянием между нанотрубками в образованном массиве).

Для оценки предельных адсорбционных свойств, смоделированных супрамолекулярных структур по метану и водороду, использовали основанные на ТОЗМ [4] подходы, предложенные в [5,6] с учетом последних исследований в данной теоретической области [7]. Оценку проводили для предельного случая, когда нанотрубки находятся в массиве, на расстоянии, определенном в численном эксперименте, но без объединяющих их молекул-координаторов в системе моделирования. Результаты анализа представлены на рис. 1 и 2.

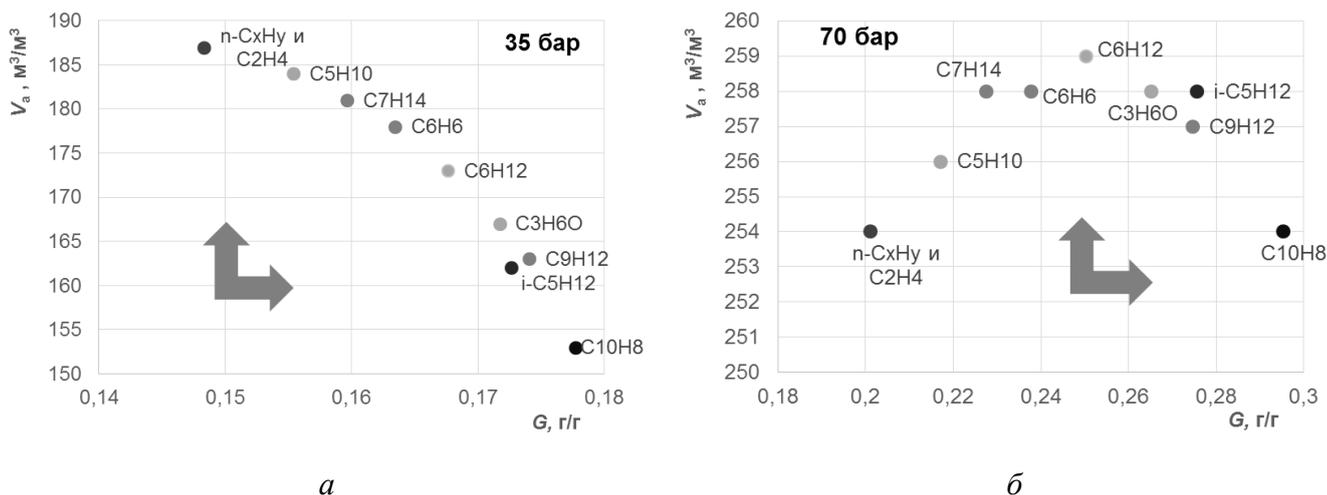


Рис.1 Зависимость предельной объемной плотности V_a , m^3/m^3 от предельной гравиметрической плотности G , g/g аккумулированного метана на моделируемых супрамолекулярных структурах при температуре 298 K и давлениях, бар: а – 35, б – 70. Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования метана по осям. n-C_xH_y – углеводороды нормального ряда, начиная с n-C₅H₁₂.

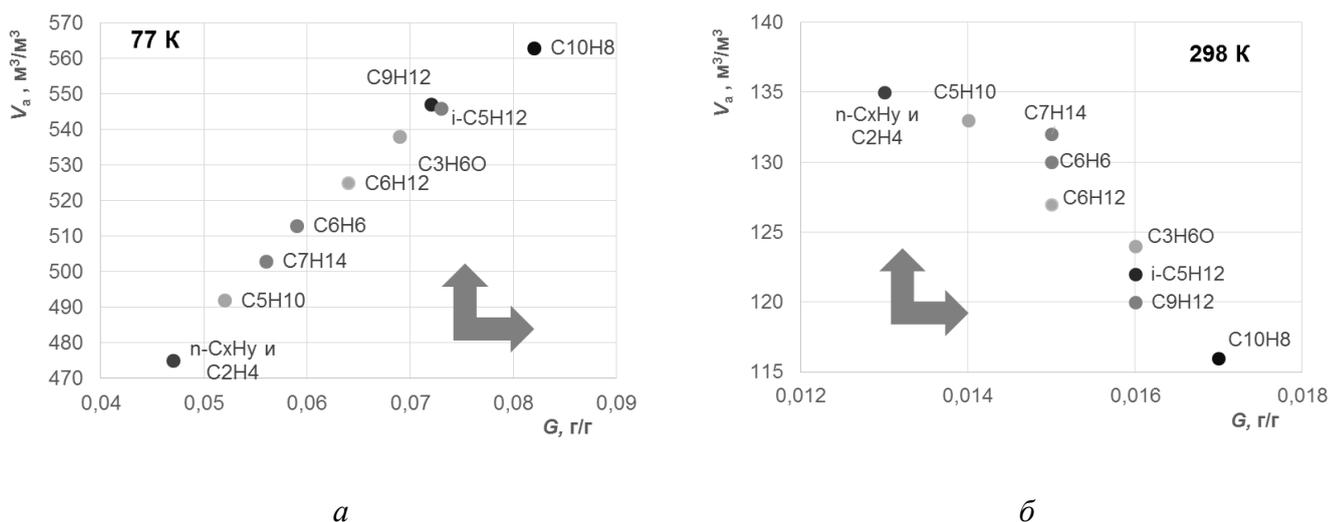


Рис.2 Зависимость предельной объемной плотности V_a , m^3/m^3 от предельной гравиметрической плотности G , g/g аккумулированного водорода на моделируемых супрамолекулярных структурах при давлении 200 бар и температурах, K: а – 77, б – 298. Стрелками указаны направления повышения эффективности аккумулирования водорода по осям. n-C_xH_y – углеводороды нормального ряда, начиная с n-C₅H₁₂.

В результате анализа было показано, что для разных термодинамических условий аккумулирования газов (температур и давлений), требуются различные пористые структуры, которые формируются при использовании соответствующих молекул-координаторов. Для аккумулирования метана при комнатных температурах и давлениях 3.5 МПа требуется использовать структуры, скоординированные нормальными углеводородами, а при 7.0 МПа циклическими и ароматическими, например, циклогексаном. Для аккумулирования водорода при давлении 200 бар во всем исследованном температурном интервале максимальную

массовую плотность аккумулированного водорода можно получить при координации нанотрубок при использовании углеводородов нафтенового ряда, в анализируемых случаях – нафталина.

Полученные результаты открывают новое направление развития исследований в области синтеза перспективных нанопористых материалов. Помимо перспективных адсорбционных характеристик, предложенные материалы обладают уникальной для адсорбентов возможностью изменения пористой структуры без извлечения из технологической емкости – адсорбера, что в перспективе может позволить менять или восстанавливать свойства адсорбента без извлечения его из технологического оборудования, просто проведя его регенерацию и соответствующую подготовку в адсорбере.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ::

1. A.C. Dillon, T. Gennett, J. L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben Carbon nanotube materials for hydrogen storage // Proceedings of the 2000 Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890.
2. S.J. Mahdizadeh, S.F. Tayyari Influence of temperature, pressure, nanotube's diameter and intertube distance on methane adsorption in homogeneous armchair open-ended SWCNT triangular arrays // Theor. Chem. Acc. 2011. V.128 P.231–240.
3. А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т.50. №3. С.227-235.
4. М.М. Dubinin Physical Adsorption of Gases and Vapors in Micropores // Progress Surface Membrane Sci. 1975. V.9. P.1-70.
5. А.В. Школин, А.А. Фомкин, Е.М. Стриженов, А.Л. Пулин Адсорбция метана на модельных адсорбентах, сформированных из однослойных углеродных нанотрубок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 227.
6. В.Ю. Яковлев, А.А. Фомкин Адсорбция водорода на модельных адсорбентах с позиции объемного заполнения микропор. Сообщение II. Адсорбция водорода в межтрубном пространстве углеродных однослойных нанотрубок // 2009. Коллоидный журнал. Т. 71. Р. 860-864.
7. В.Ю. Яковлев, А.В. Школин, А.А. Фомкин, И.Е. Меньшиков Адсорбция неона в модельных щелевидных углеродных микропористых адсорбентах // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 444.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТОНКОМ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОМ СТЕРЖНЕ ПРЯМОУГОЛЬНОГО СЕЧЕНИЯ ON THE FEATURES OF A PHASE TRANSITION IN A THIN FERROELASTIC ROD WITH RECTANGULAR PROFILE

Нечаев В.Н, Шуба А.В.
Nechaev V.N., Shuba A.V.

Россия, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина» (г. Воронеж), shanvit@rambler.ru

Как известно [1–3] если фазовый переход (ФП) в материале сопровождается возникновением дальнедействующих полей (электрических, упругих), то при определенных условиях возможно образование неоднородных «доменоподобных» состояний. Отличительной особенностью «доменоподобных» состояний от классических доменов состоит в отсутствии четких границ между полярными областями, в поведении этой структуры во внешнем поле и в достаточно жестких условиях ее возникновения.

В настоящей работе численно-аналитическим путем установлено, что в тонком сегнетоэластическом стержне прямоугольного сечения при определенных условиях возможен ФП в неоднородное «доменоподобное» состояние. Отметим, что здесь речь идет о неоднородности вдоль оси стержня, в отличие от неоднородности по его сечению, присутствующей всегда в наноразмерных образцах. Поставленную задачу в линейном приближении оказывается возможным решить аналитически, и только итоговые формулы проанализировать численными методами.

Рассмотрим модель однодоменного сегнетоэластика в виде тонкого монокристаллического стержня прямоугольного сечения $l_1 \times l_2$, ось которого расположена параллельно оси Oz . Свободную энергию такого стержня запишем в виде [4]:

$$F = \frac{1}{V} \int_V \left[-\frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 + \frac{\kappa}{2} (\nabla \eta)^2 - \sigma_{xy}^{(e)} \eta \right] dV + \frac{1}{V} \int_S \frac{\alpha_s}{2} \eta^2 dS, \quad (1)$$

где $\alpha = \alpha_0 (T_C - T)$, β – коэффициенты в разложении Ландау свободной энергии, T_C – температура Кюри идеального сегнетоэластического кристалла; κ – корреляционная постоянная; $\sigma_{xy}^{(e)}$ – компонента тензора упругих напряжений $\sigma_{ij}^{(e)}$, сопряженная спонтанной деформации η ; α_s – коэффициент при наименьшей, отличной от нуля степени параметра порядка η в разложении поверхностной энергии; V и S – объем и площадь боковой поверхности стержня соответственно. Варьируя функционал (1), в линейном по η приближении получаем уравнение равновесия

$$\kappa \Delta \eta + \alpha \eta + \sigma_{xy}^{(e)} = 0 \quad (2)$$

и граничное условие к нему

$$\frac{\alpha_s \eta}{\kappa} + \frac{d\eta}{d\vec{n}} \Big|_{\gamma} = 0, \quad (3)$$

где \vec{n} – внешняя нормаль к боковой поверхности стержня, γ – граница сечения.

Уравнение (2) необходимо решать совместно с уравнениями упругого равновесия

$$\frac{\partial \sigma_{ij}^{(e)}}{\partial x_j} = 0, \quad i, j = 1, 2. \quad (4)$$

Используя закон Гука [5], выражаем напряжения $\sigma_{ij}^{(e)}$ через упругие деформации $u_{kl}^{(e)}$:

$$\sigma_{ij}^{(e)} = \lambda_{ijkl} u_{kl}^{(e)}, \quad (5)$$

где тензор упругих модулей λ_{ijkl} в изотропном случае имеет вид

$$\lambda_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}), \quad (6)$$

в котором λ , μ – коэффициенты Ламе, δ_{ij} – символ Кронекера. Далее вектор перемещений $\vec{u}(u_x, u_y)$ разбиваем на сумму упругой $\vec{u}^{(e)}$ и пластической $\vec{u}^{(p)}$ составляющих. Тогда подстановка выражения (5) с учетом равенства (6) в уравнения упругого равновесия (4) дает уравнения

$$\left(\lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \right) \left(\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_l \partial x_j} - \frac{\partial^2 u_k^{(p)}}{\partial x_l \partial x_j} \right) = 0, \quad (7)$$

а напряжения $\sigma_{xy}^{(e)}$ в уравнениях равновесия (2), (4) с учетом выражения

$$u_{ij}^{(p)} = \begin{cases} \eta, & i \neq j, \\ 0, & i = j \end{cases} \quad (8)$$

перепишутся в виде

$$\sigma_{xy}^{(e)} = \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) - 2\mu\eta. \quad (9)$$

После упрощений уравнения (7) с учетом выражения (8) примут вид

$$\Delta u_i + \frac{1}{1-2\nu} \nabla_i \operatorname{div} \vec{u} - 2\delta_{i1} \frac{\partial \eta}{\partial y} - 2\delta_{i2} \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0, \quad i = 1, 2, \quad (10)$$

где ν – коэффициент Пуассона.

Неизвестные функции u_x, u_y, η будем искать в виде

$$\begin{aligned} \eta(x, y, z) &= \eta(x, y) e^{iqz}; \\ u_x(x, y, z) &= u_x(x, y) e^{iqz}; \\ u_y(x, y, z) &= u_y(x, y) e^{iqz}, \end{aligned} \quad (11)$$

где q – аппликата волнового вектора $\vec{q}(0, 0, q)$ модулированного неоднородного состояния. Тогда уравнения (2), (10) с учетом выражений (9), (11) образуют систему линейных дифференциальных уравнений относительно функций $\eta(x, y), u_x(x, y), u_y(x, y)$:

$$\begin{cases} \kappa \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial y^2} \right) + (\alpha - 2\mu - q^2 \kappa) \eta + \mu \left(\frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) = 0, \\ \frac{2-2\nu}{1-2\nu} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} - q^2 u_x + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} - 2 \frac{\partial \eta}{\partial y} = 0, \\ \frac{2-2\nu}{1-2\nu} \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} - q^2 u_y + \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x \partial y} - 2 \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0. \end{cases} \quad (12)$$

Решение для функции $\eta(x, y)$ удобно искать в виде разложения по собственным функциям задачи Штурма-Лиувилля для прямоугольной области:

$$\begin{aligned} \Delta \eta + \xi \eta &= 0; \\ \frac{\alpha_s \eta}{\kappa} + \frac{d\eta}{d\vec{n}} \Big|_y &= 0, \end{aligned} \quad (13)$$

где ξ – собственные значения задачи (13). Вид функции $\eta(x, y)$ запишем на основании известного решения [8] для задачи (13):

$$\eta(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm} \left(\frac{\kappa}{\alpha_s} \sqrt{v_n} \cos(\sqrt{v_n} x) + \sin(\sqrt{v_n} x) \right) \left(\frac{\kappa}{\alpha_s} \sqrt{\psi_m} \cos(\sqrt{\psi_m} y) + \sin(\sqrt{\psi_m} y) \right), \quad (14)$$

$$\xi_{nm} = v_n + \psi_m, \quad n, m \in \mathbb{N},$$

где a_{nm} – коэффициенты разложения, а собственные значения ξ_{nm} находятся численно из решения трансцендентных уравнений

$$\operatorname{tg}(\sqrt{v_n} l_1) = \frac{2\sqrt{v_n} \alpha_s \kappa}{v_n \kappa^2 - \alpha_s^2}; \quad \operatorname{tg}(\sqrt{\psi_m} l_2) = \frac{2\sqrt{\psi_m} \alpha_s \kappa}{\psi_m \kappa^2 - \alpha_s^2}. \quad (15)$$

Функции $u_x(x, y)$ и $u_y(x, y)$ согласно формуле (14) удобно искать в виде

$$\begin{aligned}
u_x(x, y) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{nm} \left(\frac{\kappa}{\alpha_s} \sqrt{\nu_n} \cos(\sqrt{\nu_n} x) + \sin(\sqrt{\nu_n} x) \right) \left(\frac{\kappa}{\alpha_s} \sqrt{\psi_m} \sin(\sqrt{\psi_m} y) - \cos(\sqrt{\psi_m} y) \right), \\
u_y(x, y) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} c_{nm} \left(\frac{\kappa}{\alpha_s} \sqrt{\nu_n} \sin(\sqrt{\nu_n} x) - \cos(\sqrt{\nu_n} x) \right) \left(\frac{\kappa}{\alpha_s} \sqrt{\psi_m} \cos(\sqrt{\psi_m} y) + \sin(\sqrt{\psi_m} y) \right),
\end{aligned} \tag{16}$$

где b_{nm} и c_{nm} – коэффициенты разложения. Подставляя функции (14), (16) в систему уравнений (12), после упрощений получаем систему линейных уравнений на коэффициенты a_{nm}, b_{nm}, c_{nm} :

$$\begin{cases}
\left[\kappa(\nu_n + \psi_m) - \alpha + 2\mu + q^2 \kappa \right] a_{nm} - \mu \sqrt{\psi_m} b_{nm} - \mu \sqrt{\nu_n} c_{nm} = 0, \\
2\sqrt{\psi_m} a_{nm} - \left[\frac{2-2\nu}{1-2\nu} \nu_n + \psi_m + q^2 \right] b_{nm} - \frac{1}{1-2\nu} \sqrt{\nu_n \psi_m} c_{nm} = 0, \\
2\sqrt{\nu_n} a_{nm} - \frac{1}{1-2\nu} \sqrt{\nu_n \psi_m} b_{nm} - \left[\frac{2-2\nu}{1-2\nu} \psi_m + \nu_n + q^2 \right] c_{nm} = 0.
\end{cases} \tag{17}$$

Однородная система линейных уравнений (17) будет иметь нетривиальные решения только в том случае, когда её определитель равен нулю:

$$\kappa(\nu_n + \psi_m) - \alpha_0(T_C - T) + 2\mu + q^2 \kappa - 2\mu \frac{\frac{2-2\nu}{1-2\nu}(\nu_n^2 + \psi_m^2) + q^2(\nu_n + \psi_m) - \frac{4\nu}{1-2\nu} \nu_n \psi_m}{\frac{2-2\nu}{1-2\nu}(\nu_n + \psi_m)^2 + \frac{3-4\nu}{1-2\nu} q^2 + q^4} = 0. \tag{18}$$

По свойству собственных значений, с увеличением индексов n, m , величины ν_n, ψ_m возрастают. Поэтому минимальная температура T_r , при которой появляется отличное от нуля решение, соответствующее минимальному ненулевому собственному значению $\xi_{11} = \nu_1 + \psi_1$, будет являться температурой ФП:

$$T_r = T_C \left[1 - \frac{\kappa}{\alpha_0 T_C} (\nu_1 + \psi_1 + q^2) - \frac{2\mu}{\alpha_0 T_C} \frac{4\nu_1 \psi_1 + (1-2\nu)(\nu_1 + \psi_1 + q^2) q^2}{(2-2\nu)(\nu_1 + \psi_1)^2 + (3-4\nu)(\nu_1 + \psi_1) q^2 + (1-2\nu) q^4} \right]. \tag{19}$$

Поведение температуры T_r будем рассматривать на примере модельного сегнетоэластика $KH_3(SeO_3)_2$ с параметрами: $T_C=211$ К, $\kappa=10^{-7}$ Н, $\alpha_0=90.9 \cdot 10^6$ Н·м²·К⁻¹, $\lambda=36$ ГПа; $\mu=5.05$ ГПа, межатомное расстояние $a \approx 3 \text{ \AA}$ [6]. На рис. 1 представлены зависимости температуры T_r ФП сегнетоэластического стержня от нормированного волнового вектора $\tilde{q} = q \cdot a$ для разных приведенных размеров $\tilde{l}_1 = l_1 / a$ квадратного сечения с нормированным параметром $\tilde{\alpha}_s = \alpha_s \cdot a / \kappa$ на его границе.

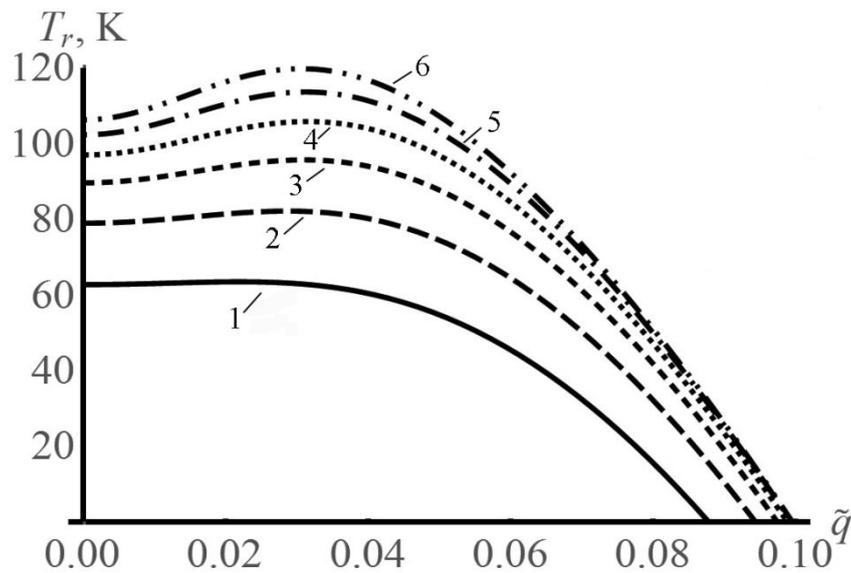


Рис.1 Зависимость температуры T_r ФП от волнового вектора \tilde{q} для квадратного сечения стержня с размерами \tilde{l}_1 : 1–60, 2–70, 3–80, 4–90, 5–100, 6–110 ($\tilde{\alpha}_s = 1$).

Как видно из рис. 1 при малых размерах $l_1 \leq 60a$ сечения ФП осуществляется однородно по всему объему стержня, т.к. функции $T_r(\tilde{q})$ монотонно убывают, начиная с минимального значения $\tilde{q} = 0$. Для размеров $l_1 > 60a$ происходит ФП в пространственно-модулированное неоднородное состояние с ненулевым волновым вектором \tilde{q}^* , зависящим от размера l_1 стержня и величины α_s закрепления параметра порядка на поверхности S . При этом реальная температура T_{rh} ФП и волновой вектор \tilde{q}^* статической волны, возникающей при ФП, соответствуют точке максимума $T_{rh} = T_r^{(\max)}$ на зависимости $T_r(\tilde{q})$ (рис.1). Такая ситуация наблюдается и в случае различного закрепления параметра порядка на границе образца (рис.2).

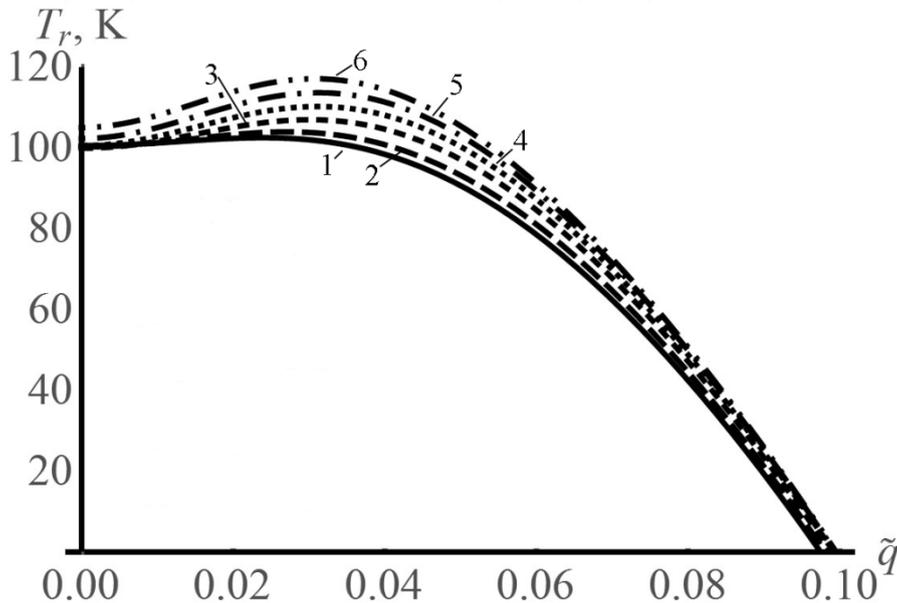


Рис.2 Зависимость температуры T_r ФП от волнового вектора \tilde{q} для сегнетоэластического стержня квадратного сечения размером $l_1 = 50a$ с параметрами $\tilde{\alpha}_s$: 1–0.2, 2–0.1, 3–0.05, 4–0.025, 5–0.0125.

Использованное в работе линейное приближение позволяет вычислить температуру $T_r^{(\max)}$ ФП, период статической волны спонтанной деформации, определяемый волновым вектором q^* , как функции параметров материала, а также ширину температурного интервала ΔT существования неоднородной фазы от размера сечения стержня и степени закрепления параметра порядка на его поверхности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лавриенко Н.М. Исследование явлений на поверхности при ферроэластическом фазовом переходе в полуограниченном кристалле // ФНТ, 1997, том 23, №8. С. 880–883.
2. Нечаев В.Н., Висковатых А.В. Об изменении механизма фазового перехода в сегнетоэлектрическом включении нанокompозита сегнетоэлектрик-диэлектрик в зависимости от его размеров // ФТТ, 2015, том 57. Вып. 4, С. 704–709.
3. Нечаев В.Н., Шуба А.В. О неоднородных поляризованных состояниях вблизи точки фазового перехода в тонкой сегнетоэлектрической пленке // ФТТ, 2018, том 60. Вып. 7, С. 1322–1327.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит. 2005. 656 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. М.: Физматлит. 2003. 264 с.
6. Гриднев С.А., Кудряш В.И., Шувалов Л.А. Петли механического гистерезиса в кристаллах $\text{KN}(\text{SeO}_3)_2$ // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1979, том 43, Вып. 8. С. 1718–1722.

МЕТОДИКА ОДНОСТАДИЙНОГО ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ С ПЛАЗМОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ИЗ ПТФЭ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА CO_2

METHOD OF SINGLE-STAGE FORMATION OF COMPOSITES WITH PLASMONIC NANOPARTICLES OF NOBLE METALS IN POLYMERIC MATRIX FROM PTFE IN SUPERCRITICAL CO_2 MEDIA

¹Шубный А.Г., ¹Епифанов Е.О., ¹Минаев Н.В., ¹Юсупов В.И., ^{1,2} А.О. Рыбалтовский
Shubniy A.G., Epifanov E.O., Minaev N.V., V.I.Yusupov, A.O.Rybaltovskii,

¹Россия, Институт Фотонных Технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
deerhunter9136@gmail.com

²Россия, Научно-исследовательский институт ядерной физики Московского
Государственного Университета, alex19422008@rambler.ru

Представляется подход к одностадийному получения композитов на основе плазмонных наночастиц благородных металлов, внедренных в полимерные матрицы из ПТФЭ. В работе используется метод лазерной абляции в среде сверхкритического диоксида углерода (scCO_2). В качестве мишени – пластинки из золота Au и серебра Ag, одновременно помещенные в реактор высокого давления. В качестве матрицы для «удерживания» наночастиц используются пористые полимерные материалы на основе ПТФЭ. Регистрация нарабатываемых в процессе абляции металлических наночастиц осуществляется по анализу их спектров плазмонного поглощения в реальном времени. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1.

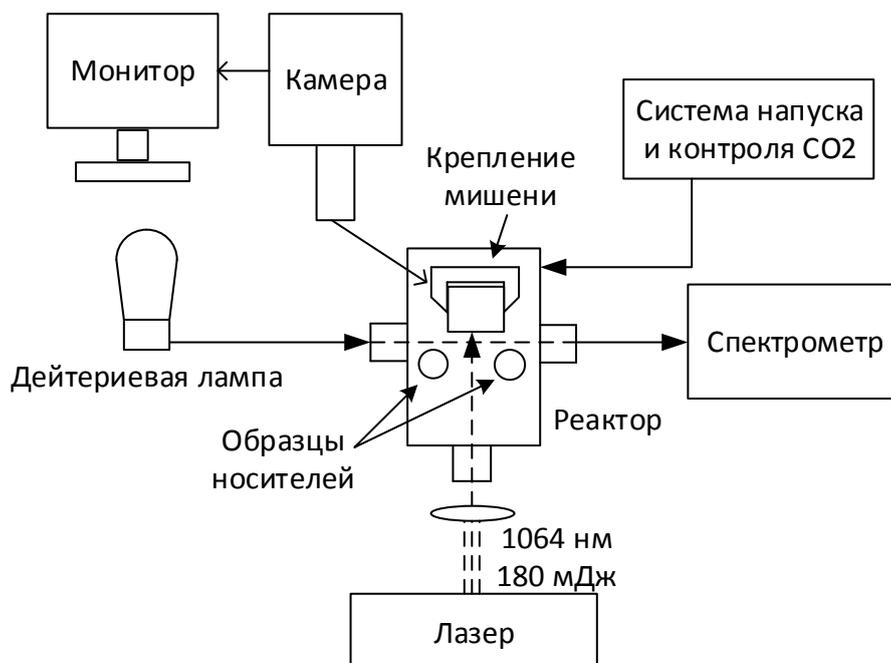


Рис.1 Схема экспериментальной установки.

Абляция проводится попеременно на двух мишенях в ходе одного эксперимента. При наработке достаточной концентрации наночастиц обеих мишеней они могут взаимодействовать между собой с образованием комбинированных наночастиц под действием мощного лазерного излучения. Используемая среда scCO_2 ускоряет данный процесс и позволяет наночастицам внедряться в материал из ПТФЭ. Широта возможностей настройки параметров системы позволяет сильно влиять на характеристики конечного продукта. На Рис.2 приведены результаты с просвечивающего электронного микроскопа композитной частицы состоящей из серебра и золота.

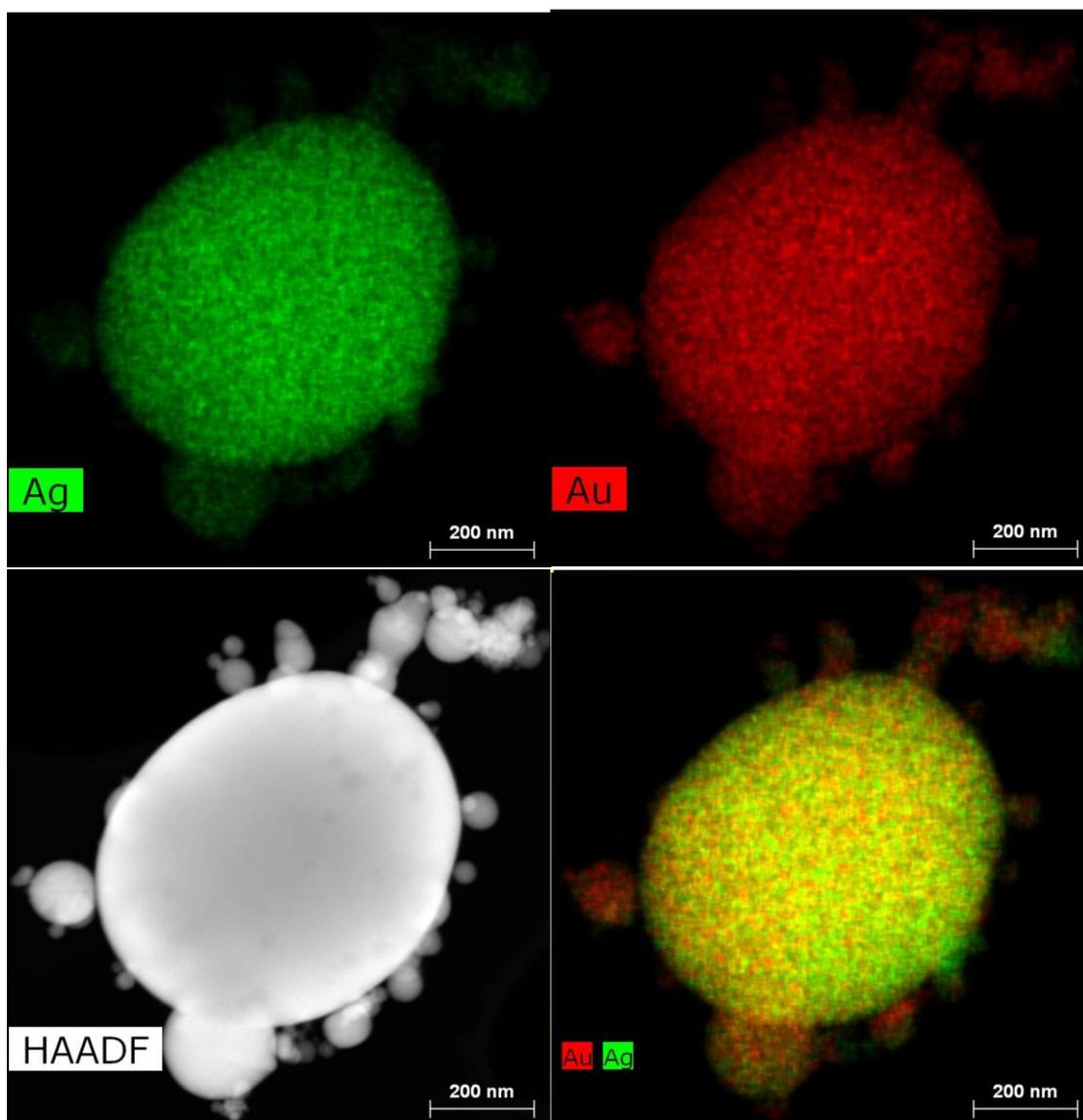


Рис.2 Композитная металлическая наночастица состоящая из золота и серебра.

Работа финансово поддержана РФФИ грант № 18-29-06056 в части синтеза гибридных плазмонных наночастиц, а также Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных и сверхкритических технологий формирования нанокompозитных материалов.

**СВОЙСТВА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С
ГРАФЕНОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**
**PROPERTIES OF NEW POLYTETRAFLUOROETHYLENE COMPOSITES WITH GRAPHENE
MATERIALS**

Шульга Ю.М.^{1,2}, Баскаков С.А.², Мележик А.В.³, Кабачков Е.Н.², Дремова Н.Н.², Лысков Н.В.², Тамеев А.Р.⁴, Ткачев А.Г.³

Shulga Y.M., Baskakov S.A., Melezhik A.V., Kabachkov E.N., Dremova N.N., Lyskov N.V.,
Tameev A.R., Tkachev A.G.

¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
yshulga@gmail.com

² Россия, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН

³ Россия, ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет

⁴ Россия, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

В нашей работе [1] было показано, что композит полилактона с графеновыми материалами можно использовать в качестве токоємника в суперконденсаторах с кислотным электролитом. Существенным недостатком такой композиции явилось то, что при увеличении толщины пленочного токоємника он перестает быть гибким.

Далее, в процессе поиска гибких проводящих полимерных композиций мы обратили свое внимание на политетрафторэтилен (ПТФЭ). В качестве проводящего наполнителя было решено использовать малослойные графитовыми нанопластины (МГНП). В настоящее время МГНП является товарным продуктом, выпускаемым ООО НаноТехЦентр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание графита в пасте 15-16%. Методы получения МГНП описаны в [2–4]. В качестве источника ПТФЭ была выбрана водная фторопластовая суспензия марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащая 60 масс. % фторопласта-4, кроме того, ОП-7 – в качестве стабилизатора, остальное – вода.

Пленки ПТФЭ с добавками МГНП получали путем добавления соответствующего объема пасты МГНП в суспензию Ф-4Д с последующим перемешиванием. Далее смесь наносили ровным слоем на стеклянную пластину, сушили и затем отжигали при температуре 370 °С. Были получены пленки с содержанием МГНП 0, 2, 4, 5, 6, 8, 10, 15 и 20 масс. %.

На рис. 1 (вставка) объемная электропроводность композита (σ) представлена в зависимости от массовой доли МГНП. Значение σ для исследуемых образцов возрастает на четыре порядка от $9,5 \times 10^{-4}$ См/см в образце с 2 масс. % МГНП до 20.4 См/см в образце с 20 масс. % МГНП. В соответствии с теорией перколяции проводимость в композитах, содержащих частицы проводника в диэлектрической матрице, описывается выражением:

$$\sigma = \sigma_0(f - f_c)^t \quad (1)$$

где σ - электропроводность композита, f - объемная доля МГНП, f_c - порог перколяции, t - критический показатель [5]. В нашем случае нет смысла различать весовые и объемные концентрации МГНП, поскольку удельные плотности графита и ПТФЭ близки. Значение универсального показателя для трехмерной системы t обычно лежит между 1,65 и 2,0 [6]. Из (1) легко оценить, что для нашего композита значение f_c меньше 0,02, при условии, что σ_0 для МГНП аналогично таковому для графита ($1,25 \times 10^3$ См/см).

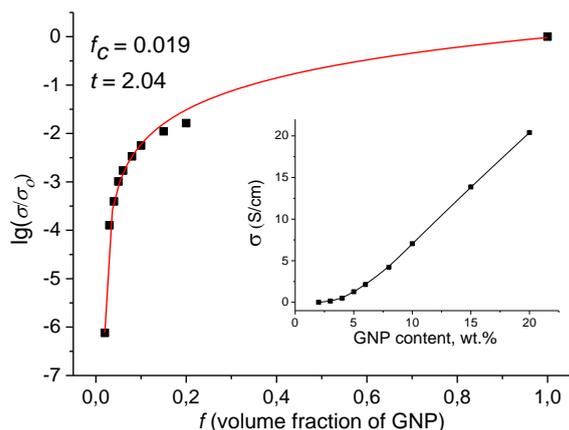


Рис.1 Описание зависимости проводимости композитных пленок ПТФЭ/МГНП от объемной доли МГНП с использованием уравнения (1) и параметрами $f_c = 0,019$ и $t = 2,04$. На вставке показана экспериментальная зависимость проводимости пленок от содержания МГНП.

Необычная зависимость была получена при исследовании контактного угла смачивания для ПТФЭ/МГНП пленок от содержания в них МГНП (рис.2).

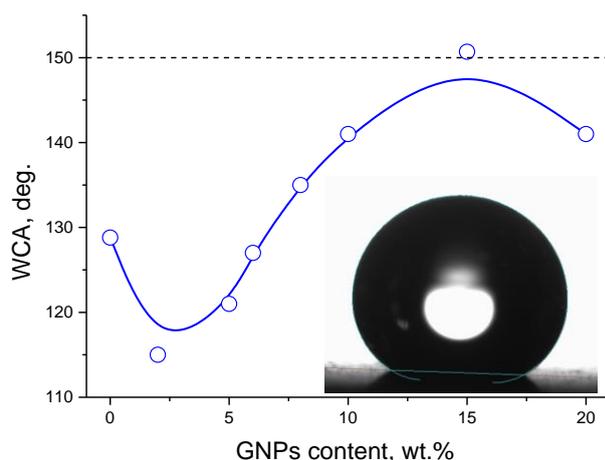


Рис.2 Зависимость контактного угла смачивания от содержания МГНП. На вставке профиль капли воды на пленке с содержанием МГНП 10 масс. %.

Особенности текстуры поверхности супергидрофобной пленки с 15 масс. % МГНП можно увидеть на СЭМ-фотографии на рис. 3. Типичные размеры торчащих частиц находятся в диапазоне 0,1–1,2 мкм.

Интересные данные о морфологии и структуре композитной пленки ПТФЭ/МГНП были получены при исследовании СЭМ-микрофотографий поперечного сечения композитной пленки ПТФЭ/МГНП, площадь поперечного сечения была выявлена путем разрушения пленки при температуре жидкого азота. СЭМ-микрофотография поперечного слома пленки, показана на рис. 4. Видно, что внутренняя микроструктура состоит в основном из тонких листов, которые соединены с друг с другом нитями из полимера (фибриллы РТФЭ). Толщина нитей, как можно видеть на рисунке, не превышает 100 нм. Кроме того, некоторые из листов, которые перпендикулярны плоскости изображения, изогнуты, что не характерно для частиц

МГНП. Размытые края и толщина этих листов также указывают на то, что они сформированы ПТФЭ.

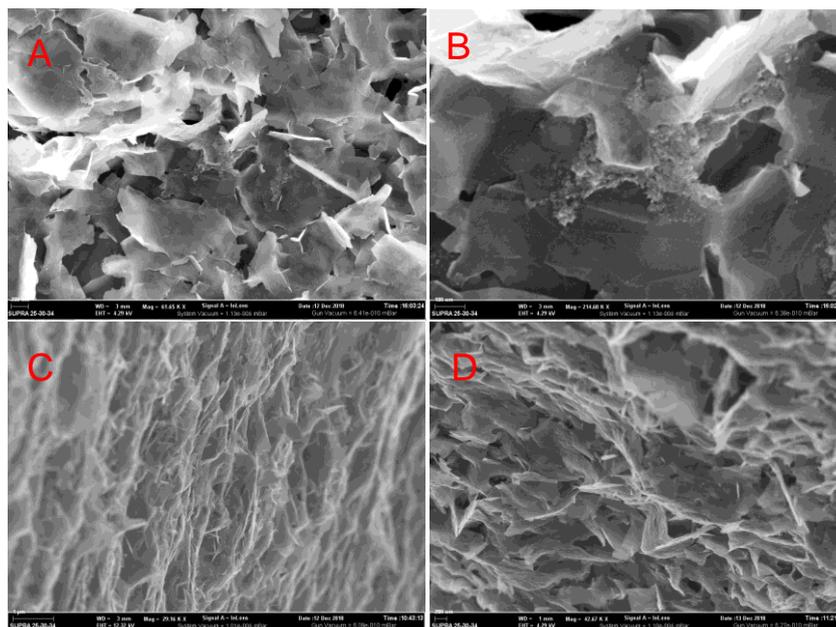


Рис.3 СЭМ-фотографии поверхности пленки ПТФЭ с 15% МГНП. А и В - вид сверху, С и D - вид «под углом».

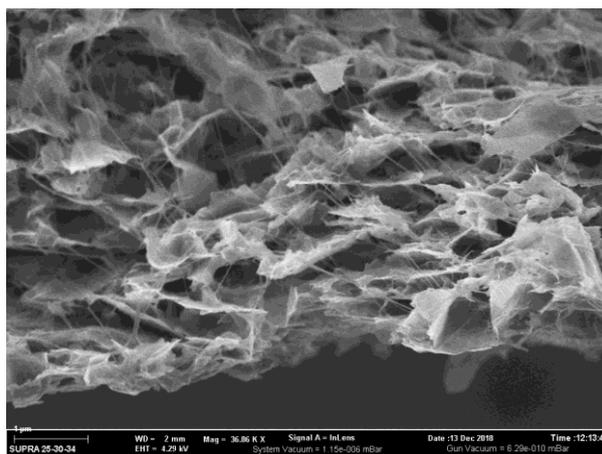


Рис.4 СЭМ-фотографии поперечного сечения пленки с 15 масс. % МГНП.

Из анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров был сделан вывод, что между нанопластинами графита и полимерными цепями в композите ПТФЭ/МГНП существуют химические связи.

Нами также впервые был синтезирован аэрогель на основе политетрафторэтилена (рис. 5). Исходными компонентами для синтеза были водная суспензия ПТФЭ, стабилизированная этоксилированными алкилфенолами и оксидом графена. После леофильной сушки при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ аэрогель восстанавливали гидразином и отжигали при $370\text{ }^{\circ}\text{C}$. Кроме того, аэрогель с удельной плотностью 30 мг/см^3 был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (рис. 5) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что отжиг на воздухе при $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 минут не приводит к полному удалению гидрофильного стабилизатора; однако этого отжига достаточно для того, чтобы

аэрогель стал супергидрофобным (значение CWA находилось в диапазоне от 161,9 до 163,7 градуса). Также были измерены сорбционная емкость аэрогеля для семи растворителей и возможность сорбционной рециркуляции в случае гексана (рис.6).

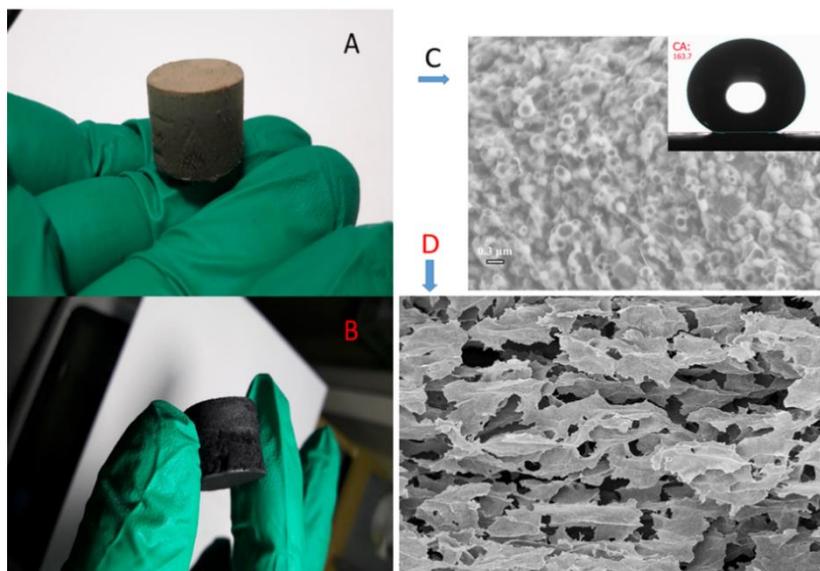


Рис.5 Фотографии аэрогеля до (A) и после восстановления с последующим отжигом (B); C - Изображение поверхности супергидрофобного аэрогеля (конец цилиндра), полученное с помощью СЭМ. Вставка: фотография капли воды на поверхности аэрогеля; D- СЭМ-изображение материала внутри аэрогеля.

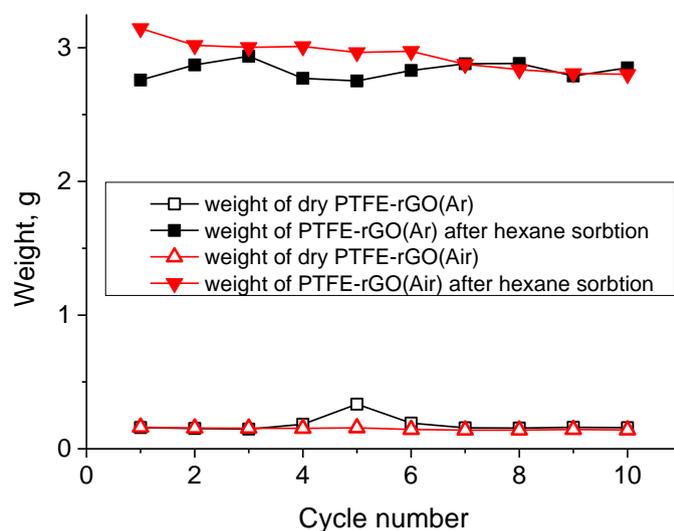


Рис.6 Сорбционная циклируемость аэрогеля по гексану.

Наконец, нами были получены пленки путем осаждения из смеси суспензий оксида графена и Ф-4Д. Далее, путем последовательных процессов восстановления, отжига и прокатки нам удалось получить гибкие пленки состава ПТФЭ/rGO с достаточно высокой проводимостью (2-4 См/см). Пленки ПТФЭ/rGO превосходят пленки ПТФЭ/МГНП по

стоимости и механическим свойствам.

Работа выполнена по государственному заданию Российской Федерации (государственный регистрационный номер 0089-2019-0008) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН, Центра коллективного пользования НИТУ МИСИС и частично Центра компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Lyskov N.V., Dremova N.N., Irzhak A.V., Kumar Y., Michtchenko A., Shulga Y.M., Fabrication of current collector using a composite of polylactic acid and carbon nano-material for metal-free supercapacitors with graphene oxide separators and microwave exfoliated graphite oxide electrodes // *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 260. P. 557-563.
2. Melezhyk A.V., Tkachev A.G., Synthesis of graphene nanoplatelets from peroxosulfate graphite intercalation compounds // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2014, vol. 5. № 2. P. 294-306.
3. Melezhyk A.V., Kotov V.A., Tkachev A.G., Optical properties and aggregation of graphene nanoplatelets // *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, vol. 16. № 1. P. 1067-1075.
4. Melezhyk A.V., Pershin V.F., Memetov N.R., Tkachev A.G., Mechanochemical synthesis of graphene nanoplatelets from expanded graphite compound // *Nanotechnologies in Russia*, 2016, vol. 11. № 7–8. P. 421–429.
5. Stauffer D., Aharony A., Introduction to percolation theory. London, UK. Taylor & Francis, 1991.
6. McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., Newnham R.E., Electrical Resistivity of Composites // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, vol. 73. P. 2187-2203.

НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДОМ, ПОЛУЧЕННЫЕ БИАКСИАЛЬНОЙ ВЫТЯЖКОЙ ПОЛИМЕРОВ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА

NANOCOMPOSITES OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) WITH POLY(ETHYLENE OXIDE) OBTAINED BY THE BIAxIAL CRAZING

Ярышева А.Ю., Ярышева Л.М., Волынский А.Л.

Yarysheva A.Yu., Yarysheva L.M., Volynskii A.L.

Российская Федерация, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, alyonusha@gmail.com

Деформирование аморфных стеклообразных и кристаллических полимеров в физически-активных жидких средах (ФАЖС) осуществляется по механизму крейзинга и сопровождается образованием фибриллярно-пористой структуры с размерами пор и фибрилл нанометрового уровня. При деформировании полимеров в растворах, содержащих низкомолекулярные добавки, наблюдается их проникновение в нанопористую структуру крейзов с образованием нанокompозитов после удаления жидкой среды. Отличительной особенностью данного метода получения нанокompозитов является высокая степень дисперсности компонентов, которую можно контролировать, изменяя структуру крейзов за счет варьирования природы полимера, среды и условий деформирования (скорость и степень вытяжки). Методом крейзинга были получены полимерные нанокompозиты, содержащие металлы, оксиды металлов, соли, углеводороды, карбоновые кислоты и многие другие низкомолекулярные вещества органической и неорганической природы. Единственным критерием, ограничивающим проникновение низкомолекулярных веществ в нанопористую структуру крейзов, является размер молекул вводимого вещества, который не должен превышать размер пор.

С этой точки зрения казалось маловероятным получение полимер-полимерных нанокompозитов путем вытяжки одного полимера в растворе другого полимера, поскольку размер пор полимеров, деформированных по механизму крейзинга, составляет не более 20 нм,

а размер гидродинамического клубка макромолекул в растворе может в несколько раз превышать эту величину. Первые работы по получению полимер-полимерных нанокомпозитов были основаны на проведении *in situ* полимеризации полимеров в предварительно созданной пористой матрице другого полимера¹. Однако данный метод является технологически сложным и в основном был использован для создания полимер-полимерных композитов на основе кристаллических полимеров, деформируемых по механизму межкристаллитного крейзинга.

Впервые возможности прямой вытяжки одного полимера в растворе другого полимера для получения полимер-полимерных нанокомпозитов были продемонстрированы в работе². Были получены нанокомпозиты на основе полиэтилентерефталата с полиэтиленоксидом (ПЭТФ-ПЭО). Оказалось, что макромолекулы гибкоцепных полимеров в полуразбавленных растворах способны к рептационным движениям и критерием для их проникновения в нанопоры является размер блока. Таким образом, метод крейзинга может рассматриваться как технологически простой и универсальный метод получения полимер-полимерных нанокомпозитов.

Содержание вводимого полимера в нанокомпозитах определяется величиной пористости деформируемого полимера и концентрацией вводимого полимера в растворе. В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на увеличение пористости полимеров, деформируемых по механизму крейзинга. Целью данной работы было исследование биаксиальной вытяжки полимеров для получения полимерных матриц с высокой пористостью и создания на их основе полимер-полимерных нанокомпозитов с высоким содержанием вводимого полимера.

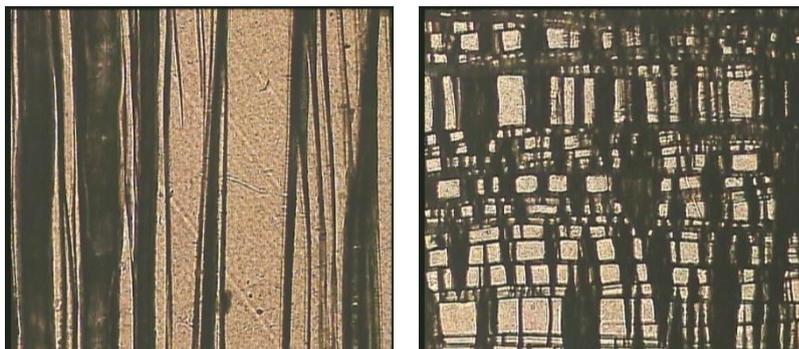
В качестве объектов исследования были выбраны пленки ПЭТФ толщиной 100 мкм и ПЭО молекулярной массой 20 кДа «Aldrich». Деформирование ПЭТФ осуществляли со скоростью 5 мм/мин в 20 вес.% водно-этанольном растворе ПЭО (объемное отношение вода:спирт составило 1:7). Данная концентрация ПЭО соответствует режиму полуразбавленного раствора. Выбор столь разных по своей природе полимеров для получения полимер-полимерных нанокомпозитов наглядно демонстрирует преимущества метода крейзинга. Данные полимеры не удается совместить традиционными способами смешения через раствор или расплав, так как они не имеют общих растворителей, и разложение ПЭО наступает раньше, чем происходит плавление ПЭТФ. Следует отметить, что для получения полимер-полимерных нанокомпозитов методом крейзинга термодинамическая совместимость компонентов не является обязательным условием. Таким образом, метод крейзинга является уникальным способом совмещения данных полимеров и получения нанокомпозитов ПЭТФ-ПЭО с высокой степенью дисперсности компонентов.

Биаксиальную вытяжку ПЭТФ осуществляли путем последовательного деформирования полимера в перпендикулярных направлениях. Общая схема получения нанокомпозитов состояла из следующих этапов: растяжение пленок ПЭТФ в растворах ПЭО, удаление ФАЖС из образца при выдерживании его в изометрических условиях, освобождение образца из зажимов растягивающего устройства, вытяжка образца в растворе ПЭО в перпендикулярном направлении по отношению к первичной вытяжке, удаление ФАЖС при выдерживании образца в изометрических условиях.

Размер пор ПЭТФ, деформированного в водно-этанольном растворе, определенный методом проникания жидкостей под действием давления, составляет 4-8 нм в зависимости от степени вытяжки. Эта величина значительно превышает размер блока 0.7 нм ПЭО 20 кДа в 20 вес.% растворе, который был определен с помощью методов вискозиметрии и динамического светорассеяния.

С помощью оптического микроскопа NikonECLIPSE400 POL была исследована структура пленок ПЭТФ после биаксиальной деформации в растворе ПЭО. На рис. 1 приведены микрофотографии ПЭТФ, одноосно и биаксиально деформированного в растворах

ПЭО. Заполнение пористой структуры крейзов ПЭО затрудняет наблюдение за структурой нанокompозита. В связи с этим предварительно осуществляли вымывание ПЭО из нанокompозитов, выдерживая их в воде в течение недели.



а б

Рис.1 Оптические микрофотографии ПЭТФ после деформирования ПЭТФ в растворе ПЭО на 100 (а) и 50×50% (б).

Как видно из приведенных микрофотографий, как при одноосном, так и при двухосном деформировании вытяжка ПЭТФ в растворе ПЭО сопровождается развитием крейзов, т.е., происходит по механизму крейзинга. При одноосном деформировании крейзы растут в направлении перпендикулярном оси вытяжки и можно видеть чередование крейзов и участков недеформированного полимера между ними (рис. 1а). При повторной вытяжке деформация также сопровождается развитием крейзов. Рост крейзов осуществляется в областях недеформированного полимера между первичными крейзами в перпендикулярном оси вытяжки направлении, поэтому в образце образуется сетка, состоящая из крейзов, направленных в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Следует отметить, что количество крейзов, образующихся при двухосной вытяжке, значительно превышает количество крейзов, возникающих при одноосном деформировании. Очевидно, первичные крейзы являются дополнительными концентраторами напряжения и способствуют зарождению большого числа крейзов при повторной вытяжке. Итак, биаксиальная вытяжка ПЭТФ в растворах ПЭО происходит по механизму крейзинга и сопровождается развитием большого числа крейзов в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Об эффективности деформации полимера в ФАЖС по механизму крейзинга можно судить по изменению его механического поведения при вытяжке в среде по сравнению с вытяжкой на воздухе. Установлено, что одноосная вытяжка ПЭТФ в водно-этанольном растворе ПЭО осуществляется с той же эффективностью, что и в чистом растворителе. В обоих случаях по сравнению с вытяжкой на воздухе растяжение в среде осуществляется при более низком уровне напряжения, и динамометрические кривые растяжения в чистом растворителе и в растворе, содержащем ПЭО, практически совпадают. Это свидетельствует о том, что присутствие ПЭО в растворе, несмотря на повышение вязкости раствора, не снижает эффективность деформации ПЭТФ по механизму крейзинга. Аналогичный вывод можно сделать при сравнении механического поведения ПЭТФ в чистом растворителе и в растворе ПЭО при повторной вытяжке ПЭТФ в перпендикулярном направлении. При вторичном растяжении уровень напряжения ниже, чем при первичной одноосной вытяжке, и динамометрические кривые растяжения в чистом растворителе и в растворе ПЭО практически совпадают.

Важным параметром, характеризующим эффективность крейзинга и определяющим содержание вводимого полимерного компонента нанокompозита, является величина пористости. При одноосной вытяжке ПЭТФ в ФАЖС величина пористости вначале возрастает

с увеличением степени вытяжки, а затем уменьшается вследствие структурных перестроек в крейзах, сопровождающихся коллапсом фибриллярно-пористой структуры. Однако, чем больше число крейзов и меньше их ширина, тем более стабильна структура крейзов. В работе³ было показано, что биаксиальная вытяжка ПЭТФ в ФАЖС сопровождается значительным увеличением числа крейзов. В результате полимер можно деформировать до больших степеней вытяжки без коагуляционных процессов в структуре крейзов и потери пористости. Аналогичное увеличение числа крейзов (рис.1) наблюдается и при биаксиальной вытяжке ПЭТФ в растворах ПЭО.

Таблица 1. Влияние степени деформации ПЭТФ при одноосной и биаксиальной вытяжке на содержание ПЭО в нанокompозите.

Одноосная вытяжка		Биаксиальная вытяжка	
Степень вытяжки, %	Содержание ПЭО, %	Степень вытяжки, %	Содержание ПЭО, %
100	25	50×50	28
200	29	100×100	34
300	20	150×150	27

Содержание ПЭО в нанокompозитах, полученных биаксиальной вытяжкой ПЭТФ в растворах ПЭО по механизму крейзинга, определяли гравиметрическим методом, и соответствующие данные представлены в таблице 1. При равной общей степени вытяжки содержание ПЭО выше в нанокompозитах, полученных при биаксиальном деформировании, особенно при больших степенях вытяжки.

Итак, в работе впервые получены полимер-полимерные нанокompозиты ПЭТФ-ПЭО методом последовательной вытяжки ПЭТФ в двух взаимно перпендикулярных направлениях по механизму крейзинга в растворах ПЭО. Показано, что предложенный способ является перспективным методом получения полимер-полимерных нанокompозитов с высоким содержанием вводимого полимера.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01017).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ярышева Л.М. Полимер-полимерные смеси, основанные на крейзованных полимерах / Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. Соед. А. – 1997. – № 39. – С. 20–35.
2. Rukhlya E.G. Penetration of Poly(ethylene oxide) into the Nanoporous Structure of the Solvent-Crazed Poly(ethylene terephthalate) Films / Rukhlya E.G., Litmanovich E.A., Dolinnyi A.I., Yarysheva L.M., Volynskii A.L., Bakeev N.F. // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – P. 5262–5267.
3. Yarysheva A.Yu. Biaxial tensile drawing of poly(ethylene terephthalate) via environmental crazing as a method for creating a porous structure / Yarysheva A.Yu., Arzhakova O.V., Yarysheva L.M., Volynskii A.L. // Polymer. – 2018. – V. 158. – P. 243–253.

СЕКЦИЯ

«ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ»

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ ATOMIC STRUCTURE FEATURES OF THE AMORPHOUS ALLOY $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$

Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.

Aleynikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeykin A.A.

Россия, Воронежский государственный университет, xenale@mail.ru

Атомную структуру аморфного сплава изучали, анализируя экспериментальную функцию радиального распределения атомов (ФРРА) с помощью фрагментарной модели. Сплав был получен в ИМЕТ им. А.А. Байкова и предоставлен для исследования О.К. Белоусовым. Для построения экспериментальной ФРРА с областью упорядочения не менее 1 нм и максимально хорошим разрешением дифракционный эксперимент снимали на двух монохроматизированных излучениях $Cu\ K\alpha$ и $Mo\ K\alpha$ (дифрактометры ARL X'TRA и ДРОН-3 соответственно). Съемку проводили с пошаговой регистрацией интенсивности (шаг 0.2° по 2θ , время экспозиции от 30 сек до 1.5 мин). Нормировочный множитель j и интерференционную функцию $i(S)$ определяли по методике, предложенной в [1]. Нормированные интерференционные функции, полученные на двух излучениях, «сшивали» в области значений дифракционного вектора $S \sim 3.5\ \text{\AA}^{-1}$. На рис. 1 представлен вид интерференционной функции. Экспериментальную ФРРА рассчитывали по формуле:

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{эсп}} = 4\pi r^2 \frac{D_x z / \text{см}^3}{M 1.65} \left(\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi j} \sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i^2 \int_0^{S_{\text{max}}} Si(S) \sin(Sr) dS .$$

Здесь $D_x = 2.7\ \text{г/см}^3$ – рентгеновская плотность алюминия, K_i – относительные рассеивающие способности атомов, вычисленные в соответствии с [2], M – относительная атомная масса всего формульного состава сплава. Верхний предел интегрирования $S_{\text{max}} = 12.5\ \text{\AA}^{-1}$. Интеграл рассчитывали методом трапеций с шагом по $S\ 0.01\ \text{\AA}^{-1}$. Экспериментальную ФРРА вычисляли с шагом по $r\ 0.01\ \text{\AA}$. Экспериментальная ФРРА представляет собой функцию межатомных расстояний в исследуемом образце. Ее максимумы соответствуют наиболее вероятным из них с учетом рассеивающей способности атомов.

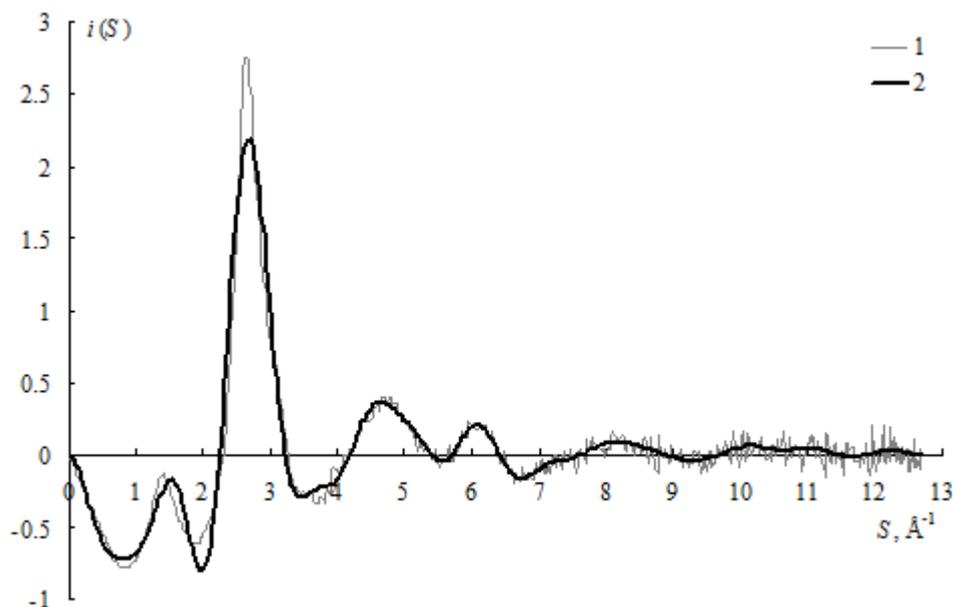


Рис. 1 Несглаженная (1) и сглаженная (2) интерференционные функции.

Интерпретировали экспериментальную ФРРА с помощью фрагментарной модели. С точки зрения этой модели структура аморфных металлов представляет собой сложную мозаику, состоящую из кристаллических зародышей всех фаз, образование которых возможно при заданном элементном составе. Если в линейных размерах кристаллического зародыша

укладывается 2-3 элементарные ячейки, то дифракционная картина от такого нанодисперсного материала будет соответствовать дифракционной картине от стекла [3], но в пределах 1-2 нм в кристаллических зародышах сохраняются все межатомные расстояния, свойственные соответствующим фазам. Их можно найти в экспериментальной ФРРА, сравнивая по положению максимумов экспериментальную и модельные ФРРА. Модельные ФРРА рассчитывают по полным кристаллоструктурным данным той или иной фазы по методике подробно изложенной в [4]. Модельные и экспериментальные ФРРА сравнивают только по положению максимумов. Они никогда не могут совпадать полностью, так как модель рассчитывается для идеального кристалла, а экспериментальная ФРРА получается от реального образца, содержащего большое количество дефектов и «межзеренных» границ.

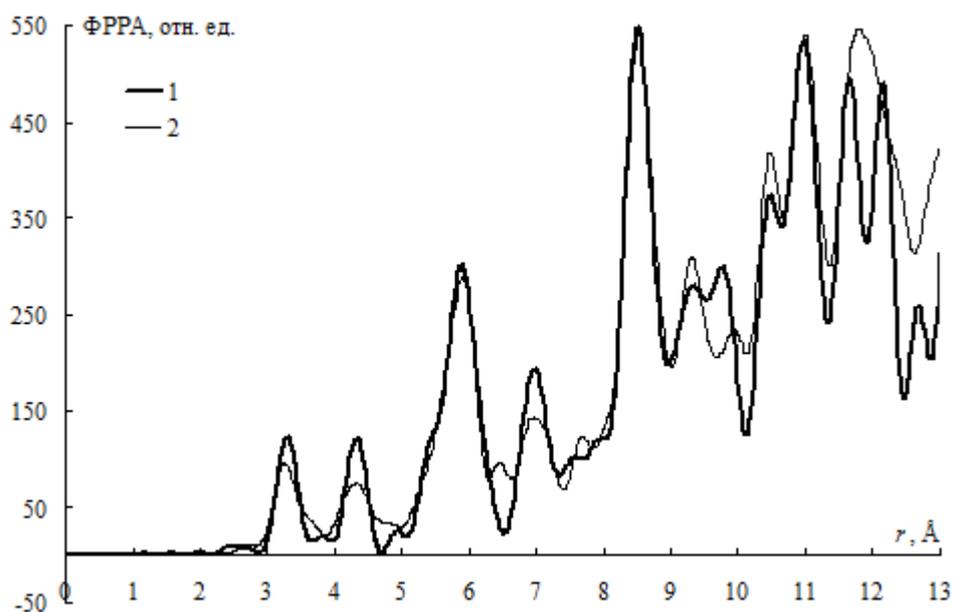


Рис.2 Модельные ФРРА кристаллических фаз Al_4Nd (1) и $Al_{11}Nd_3$ (2), приведенные к одному атому.

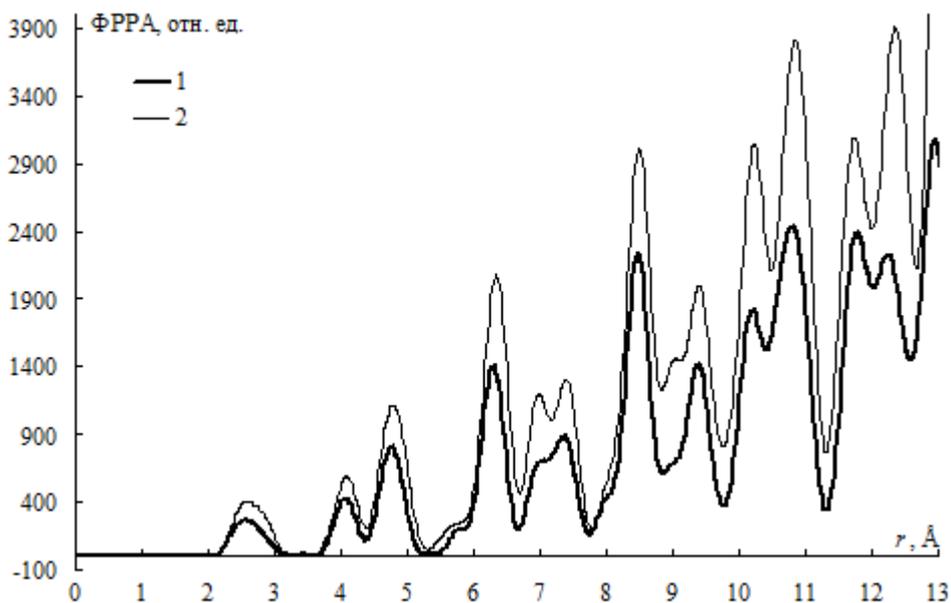


Рис.3 Модельные ФРРА кристаллических фаз Al_3Ni_2 (1) и Al_4Ni_3 (2).

Модельные ФРРА, построенные для разных модификаций одного и того же соединения и для разных соединений, обычно также хорошо различимы как и порошковые рентгенограммы этих фаз. Если в экспериментальной ФРРА во всей области упорядочения содержатся межатомные расстояния, свойственные той или иной фазе, можно с высокой долей вероятности предположить наличие в исследуемом образце кристаллических зародышей этой фазы. Это позволяет проводить своеобразный «фазовый» анализ аморфных сплавов, ориентируясь только на наиболее вероятные межатомные расстояния в его экспериментальной ФРРА [3, 5]). Модельные ФРРА рассчитывали методом функций пар атомов по полным кристаллоструктурным данным всех известных соединений систем Al-Ni и Al-Nd по формуле:

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{мод}} = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_l \frac{2N_{ij}^l}{r_{ij}^l} K_i K_j \int_0^{S_{\text{max}}} \sin(Sr_{ij}^l) \sin(Sr) \exp\left[-\left(\alpha^2 + \frac{\sigma_{ij}^{l2}}{2}\right) S^2\right] dS.$$

Здесь r_{ij} и $2N_{ij}$ – межатомные расстояния и их количество, которое находят из кристаллоструктурных данных; σ_{ij}^2 – дисперсия объединяемых гауссианой близких по величине и одинаковых по типу межатомных расстояний; α – коэффициент затухания. Все модельные ФРРА колеблются вокруг параболы, вид которой определяют рентгеновская плотность, относительные рассеивающие способности атомов и формульный состав соединения. Для разных химических соединений все эти характеристики разные. Поэтому модельные ФРРА несопоставимы не только друг с другом, но и с экспериментом. Для того чтобы иметь возможность сравнивать модельные и экспериментальные ФРРА по положению максимумов их приводят к одному атому простым делением на число атомов в формульном составе и к одной параболе (экспериментальной), вычитая из модельной ФРРА собственную параболу и прибавляя экспериментальную. Сравнивают экспериментальную и модельные ФРРА путем наложения их друг на друга. Если большинство сильных максимумов модели соответствуют максимумам экспериментальной ФРРА, можно с высокой долей вероятности считать возможным присутствие этих кристаллических зародышей в исследуемом веществе. Эти положения позволили нам определить «фазовый» состав изученных ранее сплавов [3, 5]. В этих сплавах все модельные ФРРА, подходящие на роль «фаз», различались по положению максимумов не менее, чем на 0.1 Å, а в некоторых случаях и больше.

Особенностью данного сплава было то, что большинство модельных ФРРА, подходивших на роль «фаз» в этом сплаве, были практически одинаковы, во всяком случае, при одном верхнем пределе интегрирования по дифракционному вектору S положения их сильных максимумов различались на 0.05 Å и менее, что было в пределах точности эксперимента. Это показано на рис. 2 и 3 на примере двух пар модельных ФРРА, рассчитанных по структурным данным соединений Al_4Nd и $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ (рис. 2) и Al_3Ni_2 и Al_4Ni_3 (рис. 3). Для окончательного решения проблемы поступали следующим образом. Сначала, сравнивая приведенные к одному атому и параболе модельные и экспериментальную ФРРА, отбирали те модели, максимумы которых не противоречили эксперименту. Затем, складывая не приведенные к одному атому, а расчетные модельные ФРРА в пропорциях, соответствующих составу сплава, добивались максимального совпадения положений максимумов реальной, не приведенной к одному атому экспериментальной ФРРА с суммарной модельной. На рис. 4 и 5 приведены два возможных состава аморфного сплава. В суммарную ФРРА в обоих случаях входили модельные ФРРА кристаллических зародышей соединений Al_3Nd , Al_3Ni и Al. Различаются обе суммарные модельные ФРРА тем, что в одном случае (рис. 4) введена модельная ФРРА соединения Al_3Ni_2 (считаем эту суммарную ФРРА основной). Положения максимумов экспериментальной ФРРА по r : 2.64; 3.18; 4.68; 5.33; ~5.7; 6.39; ~7.4; 7.89; 8.39 Å; и суммарной модельной ФРРА: 2.68; 3.13; 4.73; 5.28; 5.73; 6.37; 7.39; 7.89; 8.48 Å. В другом случае (рис. 5) в суммарную ФРРА введена модельная ФРРА кристаллических зародышей соединения Al_4Ni_3 . Положения максимумов этой суммарной модельной ФРРА: ~2.6; 3.12; 4.71; 5.28; 5.74; 6.41; 7.4; 7.88; 8.49 Å. Количественный состав той или иной фазы взят в

соответствии с количественным содержанием компонент в сплаве. Интересно отметить, что и экспериментальная ФРРА и суммарные модельные, имеют близкий ход парабол, т.е. близкую плотность. С нашей точки зрения более убедительным является вариант, изображенный на рис. 4.

Отжиг импульсным фотонным облучением в вакууме привел к кристаллизации сплава. К сожалению, пока полностью расшифровать полученную дебаеграмму не удалось. Ранее нами было отмечено, что не всегда при кристаллизации вырастают те кристаллические зародыши, которые обнаруживаются в аморфном сплаве с помощью фрагментарной модели.

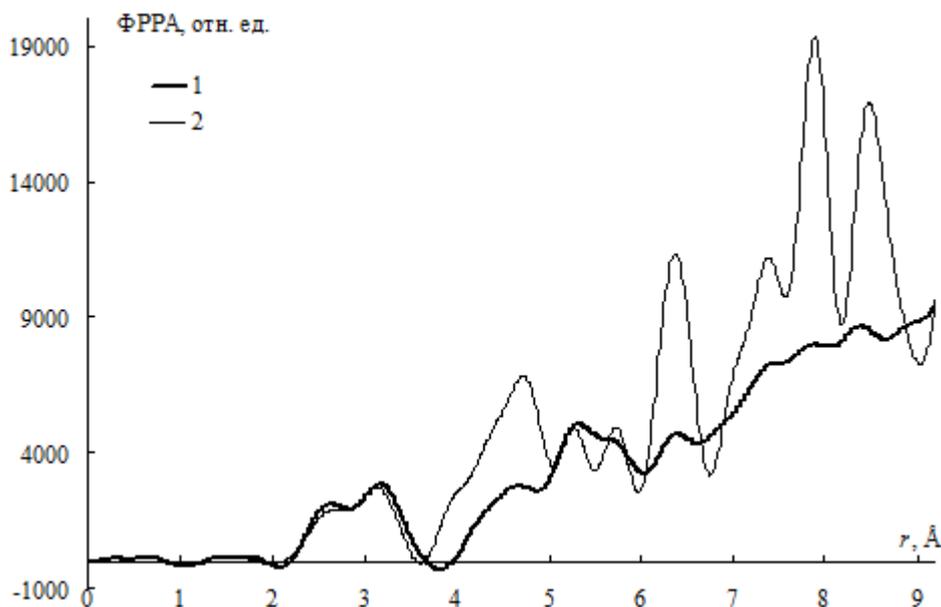


Рис.4 Экспериментальная ФРРА аморфного сплава (1) и сумма модельных ФРРА (2): $5Al_3Nd + 2Al_3Ni + 52Al + 4Al_3Ni_2$.

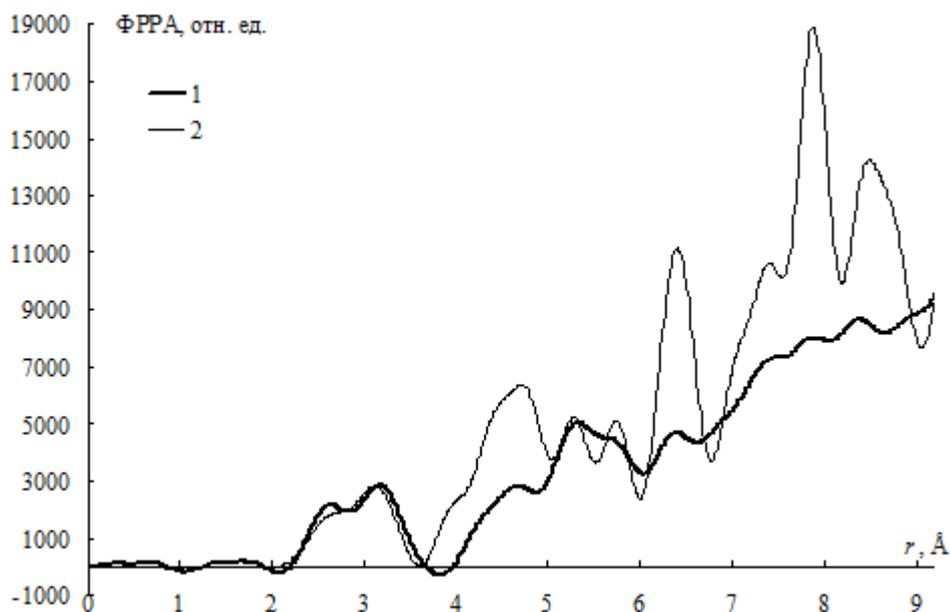


Рис.5 Экспериментальная ФРРА аморфного сплава (1) и сумма модельных ФРРА (2): $5Al_3Nd + 4Al_3Ni + 50Al + 2Al_4Ni_3$.

Таким образом, с помощью фрагментарной модели удалось выяснить, что в аморфном сплаве $Al_{85}Ni_{10}Nd_5$ могут присутствовать кристаллические зародыши следующих фаз Al_3Nd ,

Al₃Ni, Al и скорее всего Al₃Ni₂ в следующих пропорциях: 5Al₃Nd + 2Al₃Ni + 52Al + 4Al₃Ni₂. Положения максимумов их суммарной модельной ФРРА в пределах ошибки эксперимента совпадают со всеми максимумами экспериментальной ФРРА во всей области упорядочения. Особенность атомного строения данного сплава заключается в том, что межатомные расстояния для некоторых фаз разного формульного состава, как на основе Al-Ni так и на основе Al-Nd, были близки не только по значению, но и по количеству, которое определяет высоту максимумов модельных ФРРА. Это очень затрудняло их правильный выбор. Вполне возможно, что такая особенность данного сплава делает сложным фазовый анализ после его кристаллизации в вакууме импульсным фотонным облучением с энергией до 60 Дж/см².

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Набитович, И. Д. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов / И. Д. Набитович, Я. И. Стецев, Я. В. Волощук // Кристаллография. – 1967. – № 4. – С. 584.
2. Вайнштейн, Б. К. К теории метода радиального распределения / Б. К. Вайнштейн // Кристаллография. – 1957. – № 1. – С. 29.
3. Алейникова, К. Б. Атомное строение аморфного металлического сплава Al_{83,5}Ni_{9,5}Si_{1,4}La_{5,6} / К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко, А. А. Змейкин // Физика и химия стекла. – 2018. – № 4. – С. 361.
4. Алейникова, К. Б. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов / К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко // Журнал структурной химии. – 2009. – Приложение. – С. 100.
5. Алейникова, К. Б. Анализ атомной структуры аморфного сплава Al₈₇Ni₁₀Nd₃ с помощью фрагментарной модели / К. Б. Алейникова, А. А. Змейкин, Е. Н. Зинченко, В. М. Иевлев // Физика и химия стекла. – 2012. – № 1. – С. 98.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ДИАГНОСТИКИ ДЕФЕКТОВ МИКРОСТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ RESULTS OF APPLICATION OF METHODS FOR MICROSTRUCTURE DEFECTS DIAGNOSTICS ON THE EXAMPLE OF STRUCTURAL ELEMENT SAMPLES FROM COMPOSITE MATERIALS

Бакулин В.Н.^{1,2}, Ключев В.В.³, Ларин А.А.⁴, Бакулин Д.В.¹, Артемьев А.В.¹, Резниченко В.И.¹,
Бакулина Н.П.

Bakulin V.N., Klyev V.V., Bakulin D.V., Larin A.A., Artem'ev A.V., Reznichenko V.I., Bakulina N.P.

¹ Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

³ Россия, Институт прикладной механики Российской Академии наук, vbak@yandex.ru

³ Россия, ЗАО "НИИИИИ МНПО "Спектр"

⁴ Россия, БВС

Элементы конструкций из композиционных материалов находят всё более широкое применение в современных отраслях народного хозяйства. Особенно актуально применение композиционных материалов в авиа-, вертолето- и ракетостроении [1-5], когда весовое совершенство конструкций играет первостепенное значение. При этом важной проблемой является повышение надежности изделий из композиционных материалов (КМ). На

надежность изделий из композиционных материалов и их реальные физические свойства значительное влияние оказывает наличие различного рода дефектов.

Для проведения диагностики качества внутренней структуры композиционных материалов и изделий применяются различные методы - оптические, акустические, тепловые, магнитные, радиоволновые и др. [1, 2, 6]. Данные методы позволяют выявить дефекты изделия, однако не дают возможность с необходимой точностью определить их положение в объеме объекта контроля. Существующие методы неразрушающего контроля не являются универсальными, каждый из них имеет свою область наиболее эффективного применения при решении диагностических задач.

Перспективным методом неразрушающего контроля, связанного с интроскопией ответственных элементов конструкций аэрокосмического назначения, в настоящее время является вычислительная рентгеновская томография (ВРТ) [7-22]. Получаемая этим методом, с учётом пространственного положения контролируемых сечений, обширная томографическая информация, кроме яркостных изображений содержит десятки и сотни тысяч количественных оценок свойств материала с точной пространственной привязкой каждого элемента томограммы.

Процесс исследования структуры материала с применением ВРТ состоит из следующих основных этапов:

- выбор режимов рентгеновского облучения исследуемых образцов и сечений сканирования;
- сканирование выбранных сечений и измерение коэффициента ослабления рентгеновского излучения [14];
- реконструкция полученных результатов сканирования, получение диаграмм распределения коэффициента ослабления и геометрических параметров сечений;
- обработка полученных данных реконструкции сечений при помощи критериев корреляции,
- построение визуальной картины, отображающей состояние структуры исследуемого образца.

Преимуществами компьютерной томографии, по сравнению с традиционной рентгенографией, является:

- отсутствие теневых наложений на изображении;
- более высокая точность измерения геометрических соотношений;
- чувствительность - на порядок выше, чем при обычной рентгенографии.

Результаты применения компьютерной рентгеновской томографии для диагностики, исследования внутренней структуры и усталостного разрушения на примере образцов элементов конструкций аэрокосмической техники рассматривается в данной работе.

В качестве примера приведено томографическое изображение внутренней структуры фрагмента кессона — представленное в виде области, включающей в себя стенку с зонами перехода монослоёв со стенки в горизонтальные панели, на рис. 1. В области верхнего перехода монослоёв с панели на стенку выявлены зоны частичного незаполнения полости жгутом. Видны также зоны расслоений на радиусе перехода монослоёв, что может свидетельствовать о недостаточном давлении формования при производстве изделия. Смещение жгутового заполнения является следствием неправильного выбора материалов-дорнов (формирующей оснастки).

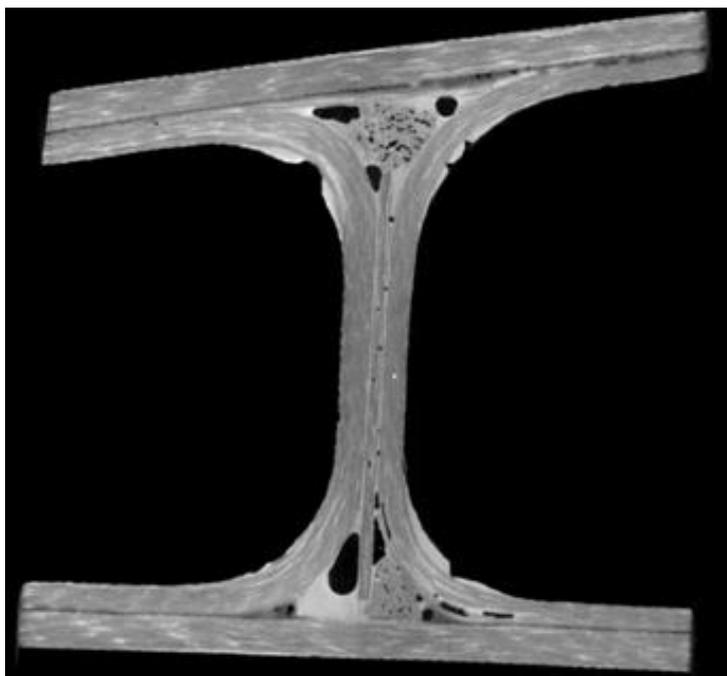


Рис. 1 Двумерный срез томограммы области подкрепления обшивки конструкции продольным элементом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты №17-08-01400-а, 18-08-01512-а

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бакулин В.Н., Рассоха А.А. Метод конечных элементов и голографическая интерферометрия в механике композитов. М.: Машин-е, 1987. - 312с.
2. Bakulin V.N., Kaverov A.T, Kazakov M.E. and oth. Fibre Science and Technology. Editor: V.I.Kostikov. Soviet Advanced Composites Technology Series. Series editors: J.N.Fridlyander, Academician of Russian Academy of Sciences, Russia, I.H. Marshall, University of Paisley, Paisley, UK, London, Chapman & Hall, 1995, 694p.
3. Бакулин В.Н., Образцов И.Ф., Потопахин В.А. Динамические задачи нелинейной теории многослойных оболочек: Действие интенсивных термосиловых нагрузок, концентрированных потоков энергии. М.: Физматлит, 1998. 464 с.
4. Методы оптимального проектирования и расчета композиционных конструкций. В 2 томах.: Том1. Бакулин В.Н., Гусев Е.Л., Марков В.Г. Оптимальное проектирование конструкций из композиционных и традиционных материалов. М. Физматлит, 2008, 256с., Том 2. Бакулин В.Н., Грибанов В.М., Острик А.В. и др. Механическое действие рентгеновского излучения на тонкостенные композиционные конструкции. М. Физматлит, 2008, 256с.
5. Бакулин В.Н., Острик А.В. Комплексное действие излучений и частиц на тонкостенные конструкции с гетерогенными покрытиями. М.: Физматлит, 2015. 280 с.
6. Неразрушающий контроль и диагностика. Справочник в 8 томах. Под редакцией Клюева В.В. М., Машиностроение, 2003- 2007, 5480 с.
7. Бакулин В.Н., Дмитриев А.Е., Бурков В.А. и др. Анализ геометрических оболочечных биологических структур с помощью компьютерной томографии. Труды 1 Всесоюзного симпозиума "Нелинейная теория тонкостенных конструкций и биомеханика", Кутаиси-Ткибули, 1985.
8. Бакулин В.Н., Ларин А.А., Резниченко В.И. Применение компьютерной рентгеновской вычислительной томографии для неразрушающего контроля и оценки состояния

- многослойных композитов.// Материалы X Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ 2014), 25-31 мая 2014 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2014., с. 532-535
9. Бакулин В.Н, Ларин А.А. Резниченко В.И. Повышение точности значений физико-механических характеристик образцов полимерных композиционных материалов за счет применения компьютерной рентгеновской томографии // Материалы XIX Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам, 22-31 мая 2015 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2015 С.576-578
 10. Ларин А.А., Бакулин В.Н., Резниченко В.И. Повышение точности определения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов за счет применения компьютерной рентгеновской томографии. XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: сборник трудов (Казань, 20 - 24 августа 2015 г.). Казань: Издательство Казанского (Приволжского) федерального университета, 2015. С. 2247 - 2248.
 11. Юргенсон С.А., Васильев С.Л., Бакулин В.Н. Анализ развития изменений структурной неоднородности в композиционных материалах, применяемых в летательных аппаратах // Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Труды. Том 1 (Тезисы докладов) XXVI Международной конференции. Санкт-Петербург 28-30 сентября 2015г. ИД ФАРМиндекс, Санкт-Петербург, 2015, с.365-366
 12. Ларин А.А., Бакулин В.Н. Оценка снижения механических характеристик слоистых полимерных композиционных материалов с помощью компьютерной рентгеновской томографии // Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Труды. Том 1 (Тезисы докладов) XXVI Международной конференции. Санкт-Петербург 28-30 сентября 2015г. ИД ФАРМиндекс, Санкт-Петербург, 2015, с.195-196
 13. Ключев В.В., Вайнберг Э.И. Новое поколение рентгеновских вычислительных томографов для технической диагностики, М., Дефектоскопия, №1, 1991, С.80-84
 14. Васильев С.Л., Артемьев А.В., Бакулин В.Н., Юргенсон С.А. Контроль образцов методом вычислительной рентгеновской томографии под нагрузкой. Дефектоскопия. 2016, №5, с.52-61
 15. Bakulin V.N., Larin A.A., Reznichenko V.I. USING X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY AS A METHOD OF NONDESTRUCTIVE TESTING OF COMPOSITE MATERIALS. XXVII INTERNATIONAL CONFERENCE MATHEMATICAL AND COMPUTER SIMULATION IN MECHANICS OF SOLIDS AND STRUCTURES MCM 2017. FUNDAMENTALS OF STATIC AND DYNAMIC FRACTURE. BOOK OF ABSTRACTS. SEPTEMBER 25-27, 2017. ST. PETERSBURG, RUSSIA, 2017, P. 106-107
 16. Горкунов Э.С., Колмогоров В.Л., Мигачев Б.А. Мониторинг ресурса прочности математическими и аппаратурными методами. Дефектоскопия, 1997, №3, С. 80-86 (ч.1), С. 87-91. (ч.2)
 17. Бакулин В.Н. , Д.В. Бакулин, А.В.Артемьев, В.Г.Марков, И.Д.Неутов, В.В Репинский, В.И. Резниченко. Проведение диагностики микроструктуры на примере образцов композиционных материалов. Материалы XII Международной конференции по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (NPNJ'2018), посвященной памяти академика Ю.А. Рыжова. 24-31 мая 2018 г. Алушта, Крым. МАИ. 2018. С 477-479
 18. Бакулин Д.В., Бакулин В.Н., Артемьев А.В., Неутов И.Д., Потопахин В.А., Резниченко В.И., Репинский В.В., Санжаровский А.Ю. Применение методов диагностики для анализа дефектов микроструктуры на примере композитных образцов (DIAGNOSTIC METHODS APPLICATION FOR THE MICROSTRUCTURE DEFECTS ANALYSIS ON THE EXAMPLE OF COMPOSITE SAMPLES)// Четвертый междисциплинарный научный форум с

международным участием "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ I - М: ООО Буки Веди, 2018 г., С.591-592

19. Bakulin V.N., Larin A.A., Reznichenko V.I. Improving the Quality of Manufacture of Polymer-Composite Products Using Computed Tomography as a Nondestructive-Testing Method//J. of Engineering Physics and Thermophysics. 2015.v. 88. № 2. 556-560.
20. Бакулин В.Н., Бакулин Д.В., Артемьев А.В., Марков В.Г., Неутов И.Д., Репинский В.В., В.И. Резниченко. Применение компьютерной томографии для диагностики микроструктуры и усталостного разрушения материалов и элементов аэрокосмической техники. Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ». Москва. 6-7 сентября 2018 г./ Сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, 2018
21. Бакулин В.Н. , В.В.Клюев, А.А.Ларин, Д.В. Бакулин, А.В.Артемьев, И.Д.Неутов, В.И. Резниченко, В.В Репинский, А.Ю.Санжаровский, Д.Ю.Стрелец, М.В.Шкурин. Развитие методов диагностики микроструктуры элементов конструкций из композиционных материалов// Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019), 23-31 мая 2019 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2019, С. 602-604
22. Бакулин В.Н. , В.В.Клюев, А.А.Ларин, Д.В. Бакулин, А.В.Артемьев, И.Д.Неутов, В.И. Резниченко, В.В Репинский, А.Ю.Санжаровский. Применение методов диагностики дефектов микроструктуры на примере образцов элементов конструкций из композиционных материалов// Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019), 23-31 мая 2019 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2019, С. 716-718.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ
ВЫСОКОТОЧНЫМИ МЕТОДАМИ ОБРАЗЦОВ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ИЗГОТОВЛЕНИЮ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КМ
USING THE RESULTS OF HIGH-PRECISION NON-DESTRUCTIVE TESTING OF
STRUCTURAL ELEMENT SAMPLES FROM COMPOSITE MATERIALS FOR THE
DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL RECOMMENDATIONS ON THE
MANUFACTURE OF PRODUCTS FROM COMPOSITE MATERIALS**

Бакулин В.Н.^{1,2}, Клюев В.В.³, Ларин А.А.⁴, Артемьев А.В.¹, Бакулина Н.П., Резниченко В.И.¹
Репинский В.В.^{1,5}

Bakulin V.N., Klyev V.V., Larin A.A., Artem'ev A.V. , Bakulina N.P., Reznichenko V.I., V. V. Repinskii

¹ Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

³ Россия, Институт прикладной механики Российской Академии наук, vbak@yandex.ru

³ Россия, ЗАО "НИИИИИ МНПО "Спектр"

⁴ Россия, БВС

⁵ Россия, Центральный Научно-исследовательский институт специального машиностроения

Важным аспектом производства конструкций из композиционных материалов (КМ) является выбор соответствующего технологического процесса для изделий из композитов.

Так, например, влияние технологии выбранного процесса формования композиционного материала на его качество проявляется в физических (плотность, пористость), химических (степень полимеризации) и механических (прочность, жесткость) характеристиках готового изделия.

Для нагруженных и несущих конструкций определяющую роль играют характеристики прочности и жесткости, что требует высокого качества исходных компонентов композиционного материала, а также обработки применяемой технологии изготовления конструкции с целью определения ее оптимальных параметров.

На этапе технологического цикла формования КМ, а также в процессе эксплуатации конструкции, возможно образование дефектов и несовершенств внутренней структуры изделия, которые оказывают влияние на прочностные, жесткостные, эксплуатационные, ресурсные и иные характеристики [1, 2].

Своевременное выявление внутренних дефектов материала позволяет оптимизировать параметры технологического процесса изготовления

Компьютерная рентгеновская томография является высокоэффективным методом неразрушающего контроля на всех этапах производства готового изделия, поскольку она дает возможность получить объемное изображение внутренней структуры изделия, обнаружить и идентифицировать дефекты материала и определить причины их возникновения, в том числе связанные с неоптимальностью параметров технологического процесса его формования [3 - 20].

Использование метода компьютерной рентгеновской томографии позволяет разработать комплекс технологических рекомендаций для оптимизации цикла изготовления конструкций из композиционных материалов, повышения качества изделий, снижения количества отказов техники и увеличения надежности и ресурса композитных узлов и агрегатов.

На рис. 1 представлены образцы конструкций из композиционного материала с дефектами внутренней структуры, возникающими при нарушении параметров технологического процесса их производства.

Проведение неразрушающего контроля конструкции из композиционного материала с использованием методов контроля позволяет выявить расслоения в стенке ее подкрепляющего элемента и в зоне перехода монослоев с подкрепления на обшивку, а также полость в зоне сопряжения подкрепляющего элемента и обшивки, образующуюся из-за отсутствия профилированного жгута из однонаправленного материала. При этом информацию о состоянии внутренней структуры такой конструкции можно получить с высоким разрешением только с помощью *компьютерной рентгеновской томографии (КРТ)*. Анализ томограмм показал, что, несмотря на кажущуюся монолитность конструкции, внутри неё имеются полости, трещины и расслоения, что обусловлено отклонениями от номинального давления при формовании конструкции и неправильным выбором жгутового заполнения. Использование КРТ на этапе выходного контроля позволяет разработать необходимые рекомендации для оптимизации технологического процесса формования конструкции и повышения ее итогового качества.

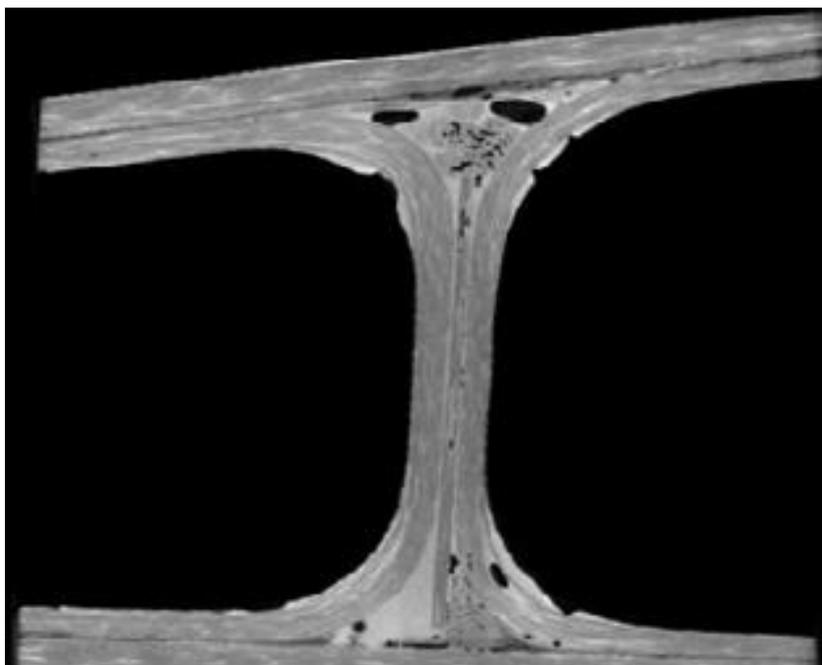


Рис.1 Виды дефектов композиционного материала, возникающих при отклонении параметров технологического процесса его формирования от номинальных.

Использование КРТ имеет особую актуальность для оптимизации параметров технологического процесса изготовления подкрепленных конструкций, имеющих переходы монослоёв и внутренние полости, в которых проведение неразрушающего контроля другими методами сопряжено со значительными трудностями.

На рис. 1 отчетливо видны зоны непропитки образца в стенке и полках и расслоения в области переходов монослоёв, что свидетельствует о низком качестве его изготовления, характеризуемом содержанием большого количества технологических дефектов, и указывает на необходимость совершенствования технологического процесса изготовления конструкции.

Томографический срез опытного образца, выполненного с учетом разработанных рекомендаций, представлен на рисунке 2.

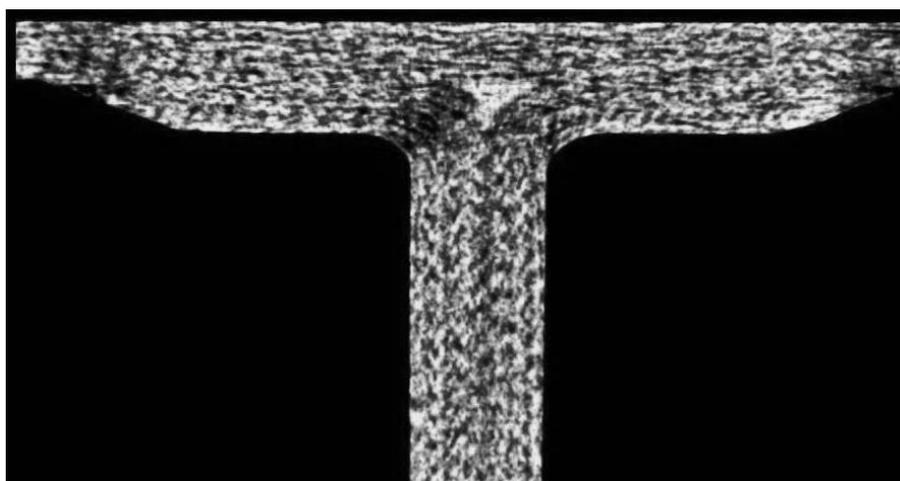


Рис.2 Томограмма конструкции из КМ, изготовленной по оптимизированному технологическому процессу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты №17-08-01400-а

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Bakulin V.N., Kaverov A.T, Kazakov M.E. and oth. Fibre Science and Technology. Editor: V.I.Kostikov. Soviet Advanced Composites Technology Series. Series editors: J.N.Fridlyander, Academician of Russian Academy of Sciences, Russia, I.H. Marshall, University of Paisley, Paisley, UK, London, Chapman & Hall, 1995, 694p
2. Бакулин В.Н., Рассоха А.А. Метод конечных элементов и голографическая интерферометрия в механике композитов. М.: Машин-е, 1987. - 312с.
3. Бакулин В.Н., Дмитриев А.Е., Бурков В.А. и др. Анализ геометрических оболочечных биологических структур с помощью компьютерной томографии. Труды 1го Всесоюзного симпозиума "Нелинейная теория тонкостенных конструкций и биомеханика", Кутаиси-Ткибули, 1985.
4. Бакулин В.Н., Ларин А.А., Резниченко В.И. Применение компьютерной рентгеновской вычислительной томографии для неразрушающего контроля и оценки состояния многослойных композитов.// Материалы X Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ 2014), 25-31 мая 2014 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2014., с. 532-535
5. Ларин А.А., Бакулин В.Н., Резниченко В.И. Повышение точности определения физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов за счет применения компьютерной рентгеновской томографии. XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики: сборник трудов (Казань, 20 - 24 августа 2015 г.). Казань: Издательство Казанского (Приволжского) федерального университета, 2015. С. 2247 - 2248
6. Ключев В.В., Соснин Ф.Р. // Теория и практика радиационного контроля. – М.: Машиностроение, 1998, - 170с
7. Bakulin V.N., Larin A.A., Reznichenkod V.I. Improving the Quality of Manufacture of Polymer-Composite Products Using Computed Tomography as a Nondestructive-Testing Method//J. of Engineering Physics and Thermophysics. 2015.v. 88. № 2. 556-560.
8. Бакулин В.Н, Ларин А.А. Резниченко В.И. Повышение точности значений физико-механических характеристик образцов полимерных композиционных материалов за счет применения компьютерной рентгеновской томографии // Материалы XIX Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам, 22-31 мая 2015 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2015 С.576-578
9. Юргенсон С.А., Васильев С.Л., Бакулин В.Н. Анализ развития изменений структурной неоднородности в композиционных материалах, применяемых в летательных аппаратах // Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Труды. Том 1 (Тезисы докладов) XXVI Международной конференции. Санкт-Петербург 28-30 сентября 2015г. ИД ФАРМиндекс, Санкт-Петербург, 2015, с.365-366
10. Ларин А.А., Бакулин В.Н. Оценка снижения механических характеристик слоистых полимерных композиционных материалов с помощью компьютерной рентгеновской томографии // Математическое и компьютерное моделирование в механике деформируемых сред и конструкций. Труды. Том 1 (Тезисы докладов) XXVI Международной конференции. Санкт-Петербург 28-30 сентября 2015г. ИД ФАРМиндекс, Санкт-Петербург, 2015, с.195-196
11. Васильев С.Л., Артемьев А.В., Бакулин В.Н., Юргенсон С.А. Контроль образцов методом вычислительной рентгеновской томографии под нагрузкой. Дефектоскопия. 2016, №5, с.52-61

12. Bakulin V.N., Larin A.A., Reznichenko V.I. USING X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY AS A METHOD OF NONDESTRUCTIVE TESTING OF COMPOSITE MATERIALS. XXVII INTERNATIONAL CONFERENCE MATHEMATICAL AND COMPUTER SIMULATION IN MECHANICS OF SOLIDS AND STRUCTURES MCM 2017. FUNDAMENTALS OF STATIC AND DYNAMIC FRACTURE. BOOK OF ABSTRACTS. SEPTEMBER 25-27, 2017. ST. PETERSBURG, RUSSIA, 2017, P. 106-10713.
13. Артемьев И.Б. и др. Современное состояние неразрушающего контроля и технической диагностики . Под редакцией академика В.В. Клюева. Москва, 2015.
14. Бакулин Д.В., Бакулин В.Н., Артемьев А.В., Неутов И.Д., Потопахин В.А., Резниченко В.И., Репинский В.В., Санжаровский А.Ю. Применение методов диагностики для анализа дефектов микроструктуры на примере композитных образцов (DIAGNOSTIC METHODS APPLICATION FOR THE MICROSTRUCTURE DEFECTS ANALYSIS ON THE EXAMPLE OF COMPOSITE SAMPLES)// Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ I - М: ООО Буки Веди, 2018 г., С.591-592
16. Васильева Э.Ю., Косарев Э.И., Кузелев Н.Р. // Радиационная компьютерная томография в атомной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1998, – 128с.
17. В.Н. Бакулин, Д.В. Бакулин, А.В.Артемьев, В.Г.Марков, И.Д.Неутов, В.В Репинский, В.И. Резниченко. Проведение диагностики микроструктуры на примере образцов композиционных материалов. Материалы XII Международной конференции по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (NPNJ'2018), посвященной памяти академика Ю.А. Рыжова. 24-31 мая 2018 г. Алушта, Крым. МАИ. 2018. С 477-479
18. Бакулин В.Н., Бакулин Д.В., Артемьев А.В., Марков В.Г., Неутов И.Д., Репинский В.В., В.И. Резниченко. Применение компьютерной томографии для диагностики микроструктуры и усталостного разрушения материалов и элементов аэрокосмической техники. Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга «МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОВРЕМЕННЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ». Москва. 6-7 сентября 2018 г./ Сборник материалов. М: ИМЕТ РАН, 2018
19. Бакулин В.Н. , Клюев В.В., Ларин А.А., Бакулин Д.В. , Артемьев А.В., Неутов И.Д., Резниченко В.И., Репинский В.В, Санжаровский А.Ю., Стрелец Д.Ю., Шкурин М.В.. Развитие методов диагностики микроструктуры элементов конструкций из композиционных материалов// Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСПС'2019), 23-31 мая 2019 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2019, С. 602-604
20. Бакулин В.Н. , Клюев В.В., Ларин А.А., Бакулин Д.В. , Артемьев А.В., Неутов И.Д., Резниченко В.И., Репинский В.В, Санжаровский А.Ю.. Применение методов диагностики дефектов микроструктуры на примере образцов элементов конструкций из композиционных материалов// Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСПС'2019), 23-31 мая 2019 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2019, С. 716-718.

**РЕАЛИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ HF-C
REALISATION OF EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR INVESTIGATION OF
THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF REFRACTORY CARBIDES AT HIGH
TEMPERATURES ON HF-C SYSTEM**

Сенченко В.Н., Беликов Р.С.

Senchenko V.N., Belikov R.S.

Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, pyrolab@ihed.ras.ru

Использование высокотемпературных материалов в современной технике требует знания их различных теплофизических свойств при высоких температурах и в области плавления. Перспективным методом для исследования таких свойств в случае электропроводных материалов является метод миллисекундного импульсного электрического нагрева.

Суть реализованного метода заключается в быстром нагреве образца до заданной температуры вплоть до температуры плавления и выше за время от 100 мкс до 3000 мкс за счет однородного объемного выделения тепла при прохождении по нему импульса электрического тока большой амплитуды. Нагрев осуществляется в изобарических условиях в камере высокого давления при статическом давлении буферного инертного газа (Ar) до 2 кбар.

С помощью двухканального цветового пирометра и быстродействующего спектрометра измеряется термодинамическая температура поверхности образца. Таким образом, измеряя температуру образца во время эксперимента $T(t)$, ток $I(t)$ и падение напряжения $U(t)$ между потенциальными зондами, размещенными в средней части образца, можно определить зависимость изменения энтальпии $\Delta H_p(T)$, а также изобарной теплоемкости $C_p(T)$ путем дифференцирования аналитического выражения для энтальпии. Кроме того, методика позволяет вычислять удельную теплоемкость, не прибегая к дифференцированию, рассчитывая вводимую мощность в каждый момент времени. Величина теплоты плавления определяется по термограммам нагрева в координатах энтальпия-температура, исходя из разницы вложенных энергий между точками начала и окончания плато плавления.

Значение эффективного электросопротивления (т.е. сопротивления без учета расширения) образца можно получить непосредственно из измеряемых электрических величин тока $I(t)$ и напряжения $U(t)$. Для нахождения удельного сопротивления материала необходимо также учитывать линейное расширение образца, меняющее сечение образца. Расширение образца фиксируется напрямую с помощью теневой видеосъемки или регистрации собственного теплового свечения нагретого образца. Общие принципы данной методики схематически изображены на рисунке 1.

Разработанная методика обладает определенными преимуществами по сравнению с другими методиками, как стационарными, так и импульсными, такими как лазерный или пучковый нагрев. Среди этих преимуществ следует выделить возможность прекращения нагрева при достижении заданной температуры. Такая возможность приводит к повышению точности измерений температуры на температурном плато. Прерывая импульс тока при заданной температуре, можно провести более точные вследствие усреднения большого числа точек измерения температуры и геометрического размера нагретого образца при практически неизменной температуре, а также изучить микроструктуру не разрушившегося образца после его остывания. Кроме того, важной особенностью такого подхода также является возможность проверки влияния скорости нагрева в широких пределах на измеряемые величины: энтальпию, теплоемкость, температуру плавления, что представляет особую важность при исследовании нестехиометрических карбидных систем [1].

Другой важной особенностью созданной установки является подвижная конструкция

одной из цанг, позволяющая образцу свободно расширяться вдоль оси без нарушения электрического контакта. Данный способ крепления образцов позволяет работать с хрупкими материалами, такими, как многие карбидные системы. Необходимо отметить, что наряду с трудностью изготовления однородных образцов методом плавки, именно хрупкость карбидов препятствует их широкому исследованию методом быстрого электрического нагрева.

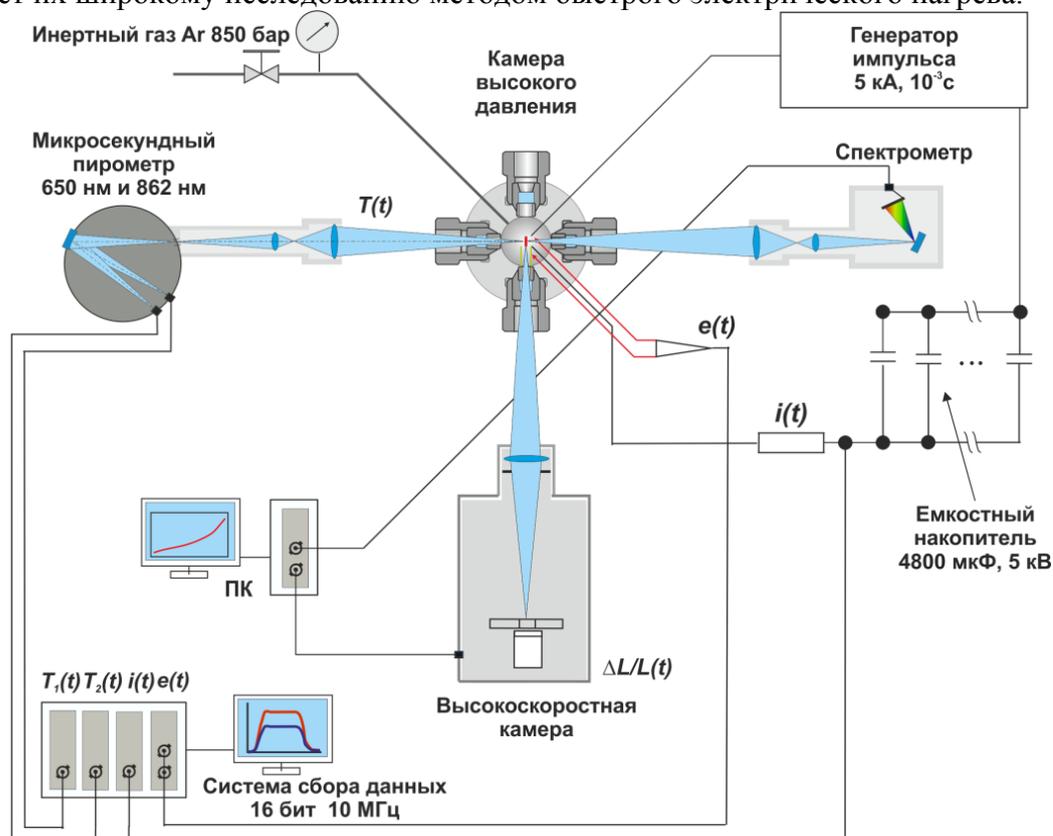


Рис.1 Упрощенная схема экспериментальной установки.

Методика измерения термического расширения с помощью теневой фотосъемки также сопряжена с измерением линейного термического расширения исследуемого образца по его тепловому свечению, что является важным преимуществом методики, позволяющим проводить исследования при высоких статических давлениях окружающего газа [2, 3].

Наконец, измерение как двух яркостных температур образца с помощью двухканального цветового пирометра, так и, одновременно, спектров теплового излучения исследуемого материала позволяет получать данные как о его истинной температуре, так и о его излучательных характеристиках, таких как спектральная излучательная способность на двух длинах волн.

Необходимо также упомянуть важную возможность исследования фазовых превращений в системе металл-углерод с помощью разработанной методики. Прекращение нагрева при заданной температуре позволяет сохранить в целости исследуемый образец, который затем может быть подвергнут рентгенографическим и микроскопическим исследованиям. Полученные таким образом данные о фазовой структуре металл-углеродной системы известной стехиометрии, претерпевшей быстрый (порядка 10^6 - 10^7 K/c) нагрев, могут позволить получить информацию о наличии и температуре фазовых переходов, что для тугоплавких карбидных систем представляет несомненный интерес.

В ходе исследований была проведена серия из 10 экспериментов на образцах системы Hf-C эвтектического состава ($\text{Hf}_{0,47}\text{C}$) при различных скоростях нагрева в области температур вплоть до температуры плавления (3458,5 K) и получены экспериментальные данные по удельным энтальпии и электросопротивлению материала.

Стоит отметить, что данные относительно теплофизических свойств в литературе представлены только для стехиометрического карбида гафния. Исследуемый материал имел плотность около $6,67 \text{ г/см}^3$. Размеры исследуемых образцов составляли приблизительно $1*1*5 \text{ мм}$.

В ходе проведенных экспериментов были получены кривые тока, напряжения, температуры для эвтектического состава Hf-C. Однородность нагрева контролировалась с помощью высокоскоростной видеосъемки. Выключение греющего импульса в экспериментах происходило приблизительно после 2 мс. Начиная приблизительно с 1,5 мс и до конца нагрева на термограммах отчетливо видно плато плавления.

Яркостные температуры плавления составили, таким образом, $T_{\text{пл}} = 2904 \pm 25 \text{ К}$ для длины волны $\lambda_1 = 0,862 \text{ мкм}$ и $T_{\text{пл}} = 3005 \pm 25 \text{ К}$ для длины волны $\lambda_1 = 0,65 \text{ мкм}$. Учитывая, что согласно [4] истинная температура эвтектического плавления системы Hf-C составляет $T_{\text{пл}} = 3458,5 \pm 2,5 \text{ К}$, можно получить значения спектральной излучательной способности данного материала на указанных длинах волн: $\epsilon_{0,862} \approx 0,398$ и $\epsilon_{0,65} \approx 0,381$.

На рисунке 2 можно видеть сравнение полученной зависимости удельной энтальпии системы Hf-C эвтектического состава с литературными данными для стехиометрического карбида гафния HfC из работы [5].

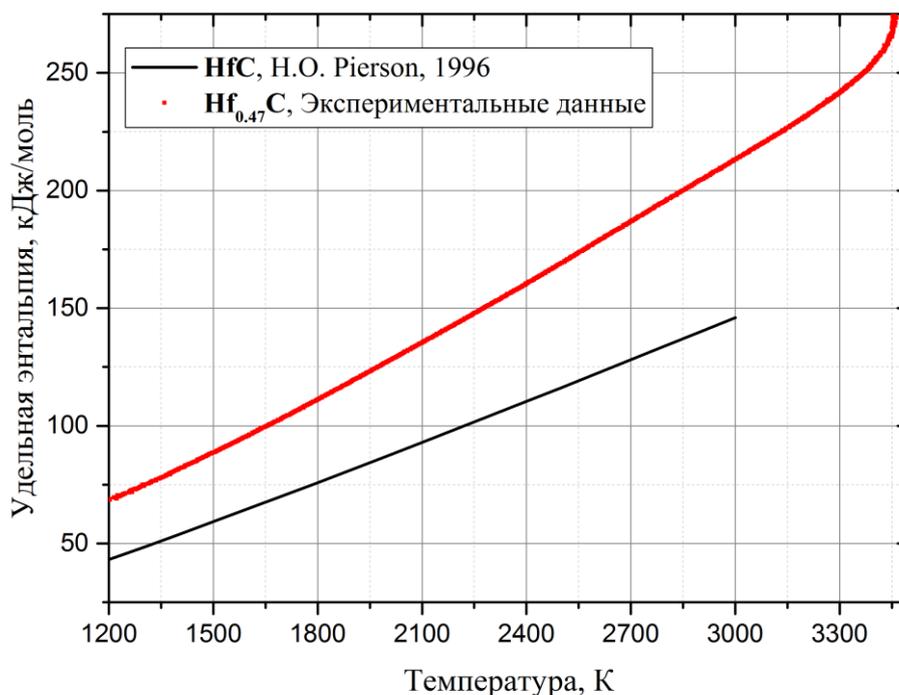


Рис.2 Температурная зависимость энтальпии карбида гафния эвтектического состава (Hf_{0,47}C) в сравнении с литературными данными для стехиометрического карбида гафния HfC.

Таким образом, в работе представлена экспериментальная методика исследования различных металл-углеродных систем методом миллисекундного нагрева с отключением импульса греющего тока по достижению заданной температуры в области высоких температур (до 10 кК) и давлений (до 2 кбар), позволяющая варьировать скорости нагрева в пределах 10^6 - $5*10^7 \text{ К/с}$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Belikov R.S., Senchenko V.N. and S.N. Sulyanov, Experimental investigation of thermophysical properties of eutectic Re–C at high temperatures//Journal of Physics: Conference Series, 2018, Vol. 946. P.012106.
2. V.N. Senchenko and R.S. Belikov, Experimental investigation of linear thermal expansion of pyrolytic graphite at high temperatures//Journal of Physics: Conference Series, 2017, Vol. 891. P.012338.
3. V.N. Senchenko and R.S. Belikov, Experimental investigation of density of pyrolytic graphite up to melting point//Journal of Physics: Conference Series, 2018, Vol. 946. P.012105.
4. M.K. Sakharov, Thermal measurements. The use of fixed-points based on metal–carbon eutectic alloys to increase the accuracy of measurements in the temperature range above 1357.77K//Measurement techniques, 2007, Vol. 50. № 2. P.179-183.
5. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications, Hugh O. Pierson, 1996.

**АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ
ТЕКСТУРЫ В СПЛАВЕ VT18Y ПРИ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКЕ И ОТЖИГЕ
ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE
FORMATION IN THE ALLOY VT18Y AFTER HOT ROLLING AND ANNEALING**

Блохина А.В.¹, Якушева Т.В.²

Blokhina A.V., Yakusheva T.V.

¹ Россия, ФГБУ НТИМИ, anna.v.blokhina@gmail.com

² Россия, АО ГосНИИП, tatayakusheva@mail.ru

Сплав VT18Y относится к группе псевдо- α -сплавов и является наиболее жаропрочным и может достаточно длительно работать при температурах 550–600 °С. Высокая жаропрочность объясняется содержанием в сплаве алюминия, циркония и олова. Состав VT18Y: Ti-6,8Al-4,0Zr--0,7Mo-0,15Si. В таблице 1 представлены механические свойства. Сплав применяется при изготовлении направляющих и рабочих лопаток.

Таблица 1. Механические свойства сплава VT18Y

Максимальная рабочая температура, С°	600
Структурный эквивалент по содержанию Al (с учетом примесей) [2]	9,15
Структурный эквивалент по содержанию Mo [2]	1,2
Количество Si, % по массе	0,14
Область деформации	($\alpha+\beta$) β
Термическая обработка	Отжиг

Для исследования были выплавлены слитки, которые подвергались горячей деформации и последующему отжигу. Заключительные этапы термомеханической обработки сплавов представлены в таблице 2.

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

Таблица 2. Описание исследованных образцов

Номер образца	Сплав	Обработка	Наличие линий бета-фазы	Текстура
1.0	BT18У	горячая прокатка (820 °С) T _{ФП} =1010 °С	слабая (200) (110)	(0001)±20°HH-HP<11 $\bar{2}$ L> {11 $\bar{2}$ 0}<10 $\bar{1}$ 0>
1.1		отжиг при 965 °С в течение 15 минут	слабая (200)	(0001)±20°HH-HP<11.L> {11 $\bar{2}$ 0}<10 $\bar{1}$ 0>
1.2		отжиг 1045 °С – 15 минут	слабая (200)	Текстура фазового превращения

Для всех исследованных образцов проведено послойное изучение структуры и текстуры слоев вблизи поверхности листа.

На рисунке 1 приведены дифракционные спектры исследованных слоев горячекатанного листа из сплава BT18У. Вблизи каждого спектра приведена толщина удаленного слоя. Изменение параметров кристаллографической текстуры показано на графиках рисунка 2 изменение кристаллографической текстуры приведено на рисунке 3.3, представлены ППФ (0001) и {11.0}.

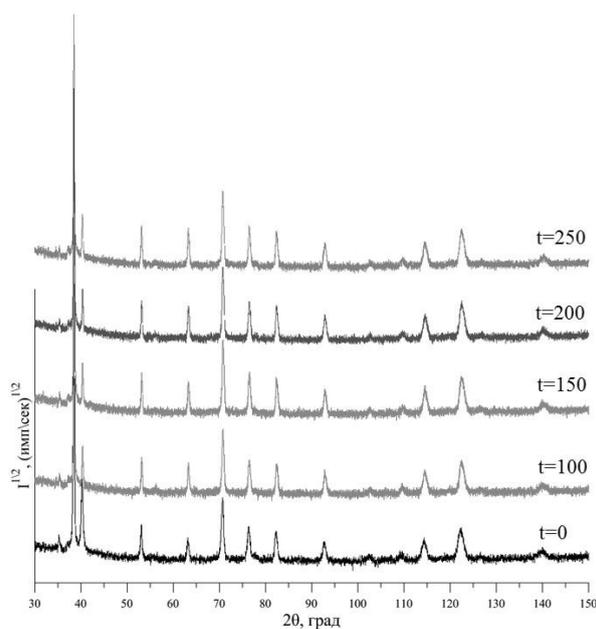
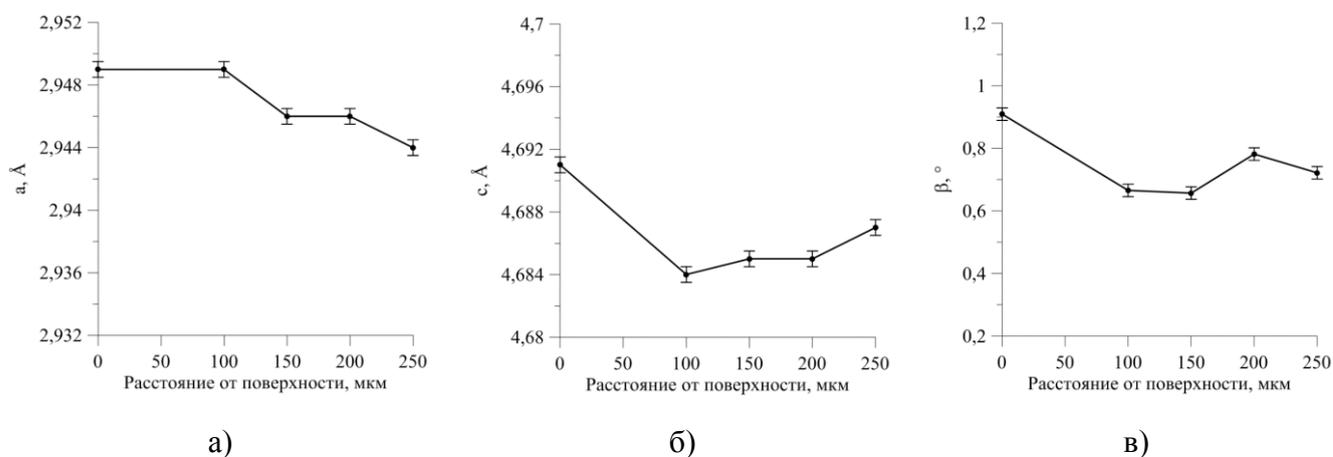


Рис.1 Изменение дифракционного спектра при удалении от поверхности листа № 1.0 из сплава ВТ18У (расстояние t указано вблизи соответствующего спектра в мкм).



а - параметр a α -Ti, б) параметр c α -Ti, в) полуширина линии (1124) α -Ti
Рис.2 Зависимость параметров решетки (а, б) и полуширины линий (в) от расстояния от поверхности листа № 1.0.

Сплав ВТ18У подвергался прокатке при температуре 850°C , что привело к формированию устойчивой текстуры $\{0001\} \pm 15-20^\circ$ НН-НП $\langle 112L \rangle$ (обозначим её как Т1) и дополнительной компоненты $\{1120\} \langle 1010 \rangle$ (Т3), усиливающейся при удалении от поверхности листа. Изменение текстуры свидетельствует, что поверхностные слои прокатываются при более низких температурах. Формирование такой текстуры обусловлено одновременным действием базисного и пирамидального скольжения в ГПУ-металлах, что было неоднократно показано в работах [1-6]. Дополнительная компонента наследуется от текстуры β -фазы $(001) \langle 110 \rangle$. Предполагается, что текстурный максимум в направлении прокатки и текстурные максимумы, отклоненные от НН на 45 градусов, успевают переориентироваться за счет деформации в альфа-фазе.

Компонента $\{11.0\} \langle 10.0 \rangle$ оказывается устойчивой, поскольку при такой ориентации базисных нормалей в зернах действует призматическое скольжение удерживающее базисные нормали вблизи ПН. Для переориентации этих зерен необходима активизация двойникования по плоскости $\{10.2\}$, активность которого снижена при повышенных температурах.

В случае отжига исследованных образцов при температуре $(\alpha+\beta)$ -области (965°C) отмечается обострение текстуры горячей прокатки. При 15-минутной выдержке текстура полностью сохраняется, т.е. отсутствует поворот вокруг базисной плоскости.

15-минутный отжиг при температуре β -области ($T_{\text{ФП}}=1010^\circ\text{C}$, $T_{\text{отж}}=1065^\circ\text{C}$) обеспечивает переход текстуры прокатки α -фазы к текстуре фазового превращения. Причем наиболее полно ФП протекает во внутренних слоях. Следует отметить интенсивный рост полюсной плотности базисных нормалей в НП.

Уменьшение полуширины рентгеновской линии (11.4) прокатанного сплава в результате отжига листов свидетельствует о существенном совершенствовании кристаллической структуры. При этом рост параметра решетки α -фазы c/a с повышением температуры отжига указывает, на существенное увеличение расстояния между базисными плоскостями, при одновременном уменьшении расстояния вдоль направления $\langle 11.0 \rangle$.

Увеличение расстояния между базисными плоскостями обеспечивает наблюдаемое снижение модуля упругости, измеряемого вдоль НН. Некоторое уширение рентгеновской

линии (11.4) при повышении температуры отжига до β -области и свидетельствует о раздробленности зерен после отжига в β -области и последующего ФП.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Collings E.W.: Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM, Materials Park, USA, 1994.
2. Boyer R., Welsch G., Collings E., eds.: Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, ASM, Materials Park, USA, 1994.
3. Partridge P.G.: Met. Rev. 12, 1967, p.169
4. Yoo H.M.: Met. Trans. 12A, 1981, p.409
5. Paton N.E., Williams J.C., Rauscher G.P.: Titanium Science and Technology, Plenum Press, New York, USA, 1973, p.1049
6. Jones I.P., Hutchinson W.B.: Acta Met. 29, 1981, p.95.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОТДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ТИПА CUBESAT ОТ ТРАНСПОРТНО-ПУСКОВОГО КОНТЕЙНЕРА DETERMINATION OF CUBESATS KINEMATIC CHARACTERISTICS AFTER DEPLOYMENT

Богомолов Н.В.¹, Анфалов А.С.¹, Борzych С.В.¹, Бакулин В.Н.^{2,3}

Bogomolov N.V., Anfalov A.S., Borzykh S.V., Bakulin V.N.

¹ Россия, ПАО РКК «Энергия» им. С.П. Королёва, nbogomolov1992@gmail.com

² Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), vbak@yandex.ru

³ Россия, Институт прикладной механики Российской Академии наук

Значительную долю среди всех создаваемых и запускаемых малых космических аппаратов (МКА) составляют спутники формата CubeSat. Следование данному стандарту позволяет существенно упростить разработку за счет использования унифицированных комплектующих, а сравнительно низкая стоимость выведения дает возможность запускать собственные спутники университетам или даже частным лицам.

Чаще всего МКА типа CubeSat выводятся посредством ракет-носителей, однако не менее востребованными являются запуски с Международной космической станции или транспортных грузовых кораблей (ТГК). Последнее обстоятельство, а также имеющийся успешный опыт запусков МКА [1, 2] показали целесообразность исследования возможности выведения спутников рассматриваемого формата с борта ТГК «Прогресс».

После предварительной проработки были определены варианты размещения на внешней поверхности кораблей серии «Прогресс МС» до пяти транспортно-пусковых контейнеров (ТПК) для МКА типоразмеров от 1U до 6U, каждый из которых предназначен для транспортировки и запуска либо одного (6U) либо нескольких (комбинации из 3U, 2U + 1U и 1U + 1U + 1U) спутников. Дополнительно была рассмотрена возможность изготовления корпусов контейнеров из композитных материалов.

Одной из важных составляющих экспериментальной отработки ТПК являются испытания, связанные с определением угловой и относительной линейной скоростей МКА

после отделения, поскольку невыполнение соответствующих требований может повлечь за собой потерю работоспособности спутников или даже их последующее соударение с кораблем. Для этого предполагается использовать экспериментальную установку (рис. 1), в которой ТПК размещен вертикально, а габаритно-массовый макет МКА обезвешен при помощи блока с грузом. Для контроля кинематических характеристик отделения предусмотрены лазерные триангуляционные датчики и микромеханический гироскоп с акселерометром.

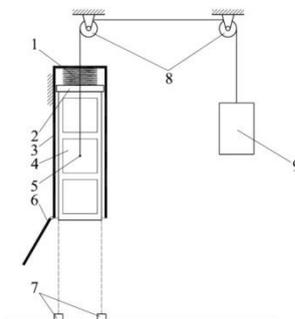


Рис.1 Схема экспериментальной установки: 1 – пружина; 2 – толкатель; 3 – корпус контейнера; 4 – габаритно-массовый макет (ГММ); 5 – центр масс ГММ; 6 – крышка; 7 – лазерные триангуляционные датчики; 8 – система блоков; 9 – противовес.

До начала испытаний была разработана модель динамики процесса отделения МКА от ТПК. Наряду с исследованиями, связанными с посадкой возвращаемого космического аппарата [3 – 6], анализ движения МКА характеризуется необходимостью учета контактных взаимодействий и большим количеством варьируемых параметров (состояние ТПК на момент начала отделения, положение ТПК на корабле, компоновка МКА внутри контейнера, возможные массо-центровочные и инерционные характеристики спутников, смещения центров масс МКА относительно их геометрических центров, рабочий ход пружин и т.д.), в связи с чем требовалось проведение множества серий расчетов методом Монте-Карло с последующей статистической обработкой. В основе модели лежит численное интегрирование уравнений движения [7 – 11], а контактное взаимодействие МКА с элементами конструкции ТПК во время выхода из контейнера определяется внедрением точек на одном из тел внутрь поверхности другого и представляется в виде векторной суммы трех слагаемых: упругой нормальной реакции, нормального демпфирования и силы трения.

По итогам проведенного моделирования были определены значения характеристик, при которых спутники отделяются с как можно меньшей угловой скоростью при относительной линейной скорости, находящейся в необходимом диапазоне. В дальнейшем по экспериментальным данным планируется уточнение параметров демпфирования и контактного взаимодействия, заложенных в модель, с ее последующей верификацией.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Марков А.В., Матвеева Т.В., Муртазин Р.Ф., Смирнов А.В. и др. Технология запуска микроспутников с использованием транспортных грузовых кораблей типа «Прогресс-М» // Космическая техника и технологии, 2015. №1(8). С. 42–52.
2. Беляев М.Ю., Карасев Д.В., Матвеева Т.В., Рулев Д.Н. Грузовые корабли «Прогресс» в программах орбитальных станций // Космическая техника и технологии, 2018. №1(20). С. 23–39.
3. Бакулин В.Н., Борзых С.В., Воронин В.В., Кокушкин В.В., Динамика процесса посадки космического аппарата с рычажно-тросовым посадочным устройством // Вестник Московского авиационного института, 2012, том 19. №5. С. 45–50.

4. Бакулин В.Н., Борзых С.В., Воронин В.В. Динамика посадки космического аппарата при отказе элементов его посадочного устройства // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника, 2016. №1. С. 22–26.
5. Бакулин В.Н., Борзых С.В., Воронин В.В. Математическое моделирование процесса посадки космического аппарата на участке его контакта с поверхностью // Вестник Московского авиационного института, 2011, том 18. №4. С. 38–46.
6. Бакулин В.Н., Борзых С.В., Воронин В.В., Кокушкин В.В. Исследование влияния свойств грунта посадочной поверхности на устойчивость процесса посадки космического аппарата с механическим посадочным устройством // Вестник Московского авиационного института, 2014, том 21. №1. С. 25–32.
7. Юдинцев В.В. Динамика отделения наноспутника формата кубсат от транспортно-пускового контейнера // Полет. Общероссийский научно-технический журнал, 2015. №8–9. С. 10–15.
8. Бакулин Д.В., Борзых С.В., Щиблев Ю.Н., Ососов Н.С. Моделирование процесса раскрытия крупногабаритных солнечных батарей // Матем. моделирование, 2004. №6. С. 88–92.
9. Бакулин В.Н., Борзых С.В., Ильясова И.Р. Математическое моделирование процесса раскрытия многозвенных солнечных батарей // Вестник Московского авиационного института, 2011, том 18. №3. С. 295–302.
10. Бакулин В.Н., Борзых С.В., Решетников М.Н. Моделирование относительного движения возвращаемой капсулы и транспортного корабля при их разделении // Вестник Московского авиационного института, 2011, том 18. №3. С. 287–294.
11. Анфалов А.С., Богомоллов Н.В., Борзых С.В. Моделирование процесса отделения пилотируемых кораблей от крупногабаритных орбитальных станций // Известия высших учебных заведений. Машиностроение, 2018. №5(698). С. 77–84.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ ЗАКАЛКИ
КРУПНОГАБАРИТНЫХ ЧУГУННЫХ МАТРИЦ
DEVELOPMENT OF METHODS OF SURFACE PLASMA HARDENING OF LARGE-
SIZED CAST IRON MATRICES**

Батрак В.В., Веремейчик А.И., Сазонов М.И., Хвисевич В.М.
Laborer V. V., Veremeichik A. I., Sazonov M. I., V. M. Khvisevich

Беларусь, Брестский государственный технический университет, vai_mrtm@tut.by

Поверхностная плазменная термообработка деталей (ПУ) наиболее полно обеспечивает оптимальное сочетание величины вязкости сердцевинны детали с высокой поверхностной твердостью [1]. Такое упрочнение реализуется путем локальной закалки с помощью быстро перемещающегося высокоинтенсивного высококонцентрированного источника тепла, (плазменной дуги), генерируемой плазмотроном постоянного тока мощностью до 1,0 кВт с высоким тепловым КПД. Плазменное упрочнение деталей характеризуется рядом преимуществ:

- соответствующей расчетной глубиной закалки детали лишь в зоне износа;
- при ПУ твердость поверхностного слоя заметно выше, чем при объемной закалке;
- отсутствие термических деформаций изготавливаемой детали благодаря локальности и кратковременности взаимодействия плазмы с поверхностью металла;
- закалка производится в одну стадию без необходимости последующей механической обработки.

Создана установка, состоящая из плазмотрона постоянного тока, силового источника питания дуги, устройства ВЧ-поджига дуги, систем газоснабжения плазмотрона аргоном и

азотом, а также его водоохлаждения [2]. Для разработки процесса поверхностного плазменного упрочнения были изготовлены образцы из высокопрочного чугуна марки ВЧ 100. Установлено, что чугун марки ВЧ 100 по форме включения содержит графит шаровидный в сочетании с пластинчатым в виде мелких и средних включений (рис. 1, а). Твердость чугуна в исходном состоянии составила 296 НВ.

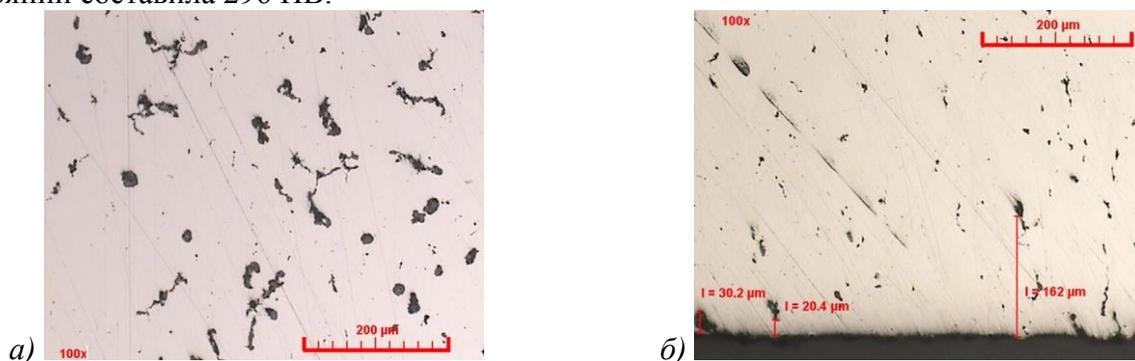


Рис.1 Микроструктура высокопрочного чугуна (ВЧ 100).

При металлографическом исследовании шлифов чугунных образцов после поверхностной плазменной закалки (рис. 1, б) было установлено, что при воздействии высококонцентрированного источника тепла происходит растворение шаровидного графита, а пластинчатый принимает вид мелких включений. С помощью данной обработки были увеличены отбеленные слои «белый излом», характеризующийся низкой вязкостью. На основании изучения фотографий микроструктур можно предположить, что это обуславливается выделением карбидов и других включений.

Плазменная закалка производилась при токах дуги $I=6-32$ А. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон, причем в плазмотроне было применено обжимающее сопло с диаметром отверстия, равном 1,2 мм. В результате проведенных экспериментов и обработки их результатов были определены оптимальные параметры закалки: скорость перемещения плазмотрона $v=11-13$ мм/с, ток дуги $I=22$ А, расход защитного газа $Q_{N_2}=3,1$ л/мин. Исследована микротвердость поверхностного слоя в зависимости от расхода аргона, тока дуги, скорости перемещения плазмотрона. На рис. 2, 3 представлено распределение микротвердости по ширине и глубине «дорожки».

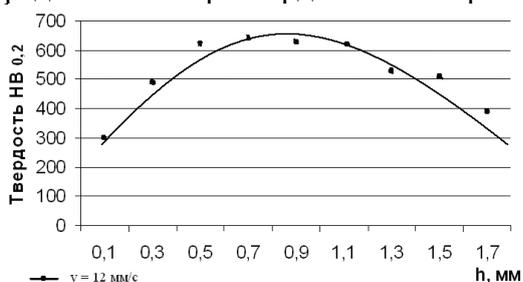


Рис.2 Распределение микротвердости закаленного слоя по ширине «дорожки».

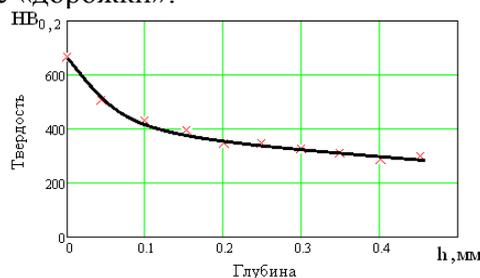


Рис.3 Распределение микротвердости упрочненного слоя по глубине «дорожки» при скорости движения $v=12$ мм/с.

На дифрактограмме (рис. 4), помимо искажения пиков от аустенитной фазы, наблюдается ряд новых пиков от вновь образованных структур.

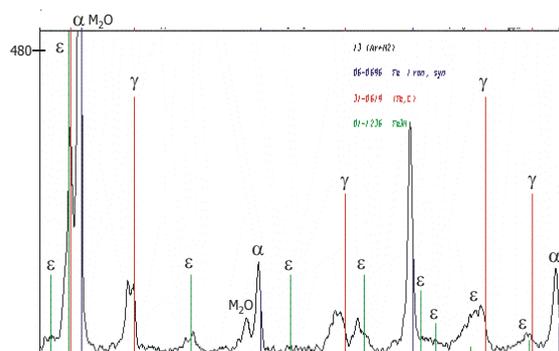


Рис.4 Диффрактограмма фазового анализа плазменных дорожек.

Уширение пиков свидетельствует о значительных внутренних напряжениях в результате воздействия струи плазмы и быстрого охлаждения детали. Сдвиг пиков влево вдоль оси 2θ может являться диффузией азота в твердом растворе γ , которая приводит к увеличению постоянной решетки аустенита. Раздвоение пиков аустенита и появление ряда новых можно объяснить мартенситными превращениями в структуре поверхностного слоя, обусловленных локальностью нагрева и скоростном охлаждении металла. Идентификация новых пиков указывает на присутствие нитрида железа Fe_3N . Ширина их, а также их сдвиг может являться следствием образования сложных фаз ϵ на основе азота с участием твердого раствора углерода. Предположительно в поверхностном слое образовался азотистый мартенсит.

Результаты измерения микротвердости при поверхностной плазменной закалке показали существенный ее рост по глубине поверхностного слоя, в отличие от варианта упрочнения без подачи азота. В поверхностном слое микроструктура состоит из ледебурита, цементита, карбидов мартенсита и троостита переходящего в перлит, и далее переходит в исходное состояние.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лещинский Л.К., Самотугин С.С., Пирч И.И., Комаров В.И. Плазменное поверхностное упрочнение. – Киев: «Тэхника», 1990. –109 с.
2. Веремейчик А.И., Сазонов М.И., Хвисевич В.М. Поверхностное плазменное упрочнение чугуновых матриц // Механика. Научные исследования и учебно-методические разработки: междунар. сборник научн. трудов. / Белорусский гос. ун-т транспорта. – Гомель, 2010. – Вып. 4. – С. 29–35.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ

DIELECTRIC ANALYSIS OF EPOXY BINDERS AND THEIR CURING PROCESSES

Гайфутдинов А.М., Андрианова К.А., Амирова Л.М.

Gaifutdinov A.M., Andrianova K.A., Amirova L.M.

Россия, Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А.Н. Туполева-КАИ (КНИТУ-КАИ), amir_gaifutdinov@mail.ru

Контроль изменения физико-химических свойств полимерных связующих в процессе отверждения является крайне важным аспектом в производстве композиционных материалов. Метод диэлектрического анализа является неразрушающим и удобным способом изучения процессов отверждения термореактивных связующих [1-3].

Целью работы явилось изучение диэлектрических параметров эпоксидных связующих и кинетики их отверждения.

В качестве объектов исследования использовали коммерческое двухкомпонентное связующее RTM 6-2, эпоксидно-диановые смолы ЭД-16, ЭД-20, эпоксиполиэфирные смолы УП-643, DEN-438, и низковязкое эпоксидное связующее DER-354, отвердители аминного типа (полиэтиленполиамин, ХТ-444).

Для исследования процесса отверждения смол применялся метод диэлектрического анализа. Измерения диэлектрических параметров проводились с использованием системы DEA 288 (Netzsch). На одноразовые диэлектрические датчики IDEX 115 и mini-IDEX тонким слоем наносились образцы смол. Для определения динамической вязкости применялся метод реологических испытаний на ротационном реометре DHR-2 (TA Instruments). Процесс отверждения эпоксидных связующих также параллельно был изучен методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch).

На рис. 1 отображен график зависимости ионной вязкости эпоксидного связующего RTM 6-2 от температуры при различных частотах. Нагрев производили в диапазоне температур от 20 до 270 °С со скоростью 3 °С/мин.

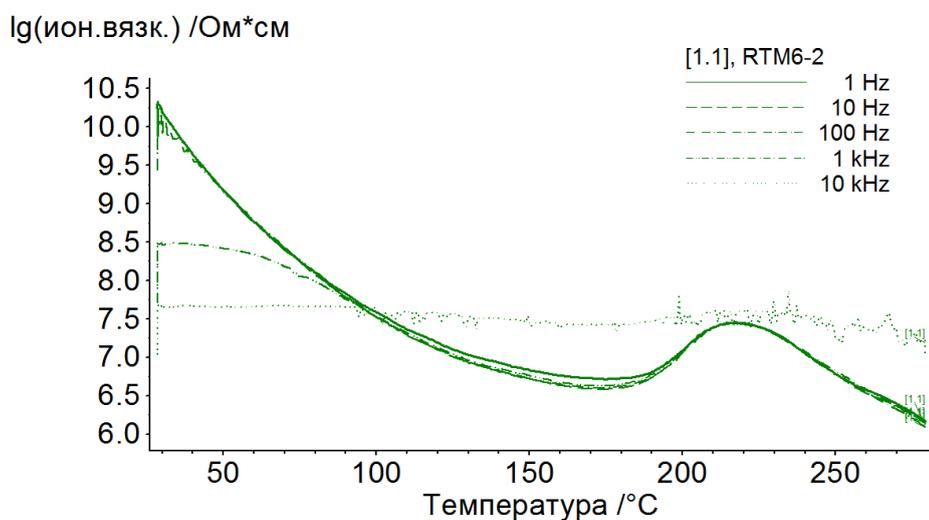


Рис.1 Зависимость ионной вязкости от температуры эпоксидного связующего RTM6-2. Скорость нагрева 3 °С/мин.

Первоначально ионная вязкость убывает вследствие снижения вязкости связующего с повышением температуры. С началом химической реакции отверждения системы, сопровождаемым повышением вязкости, ионная вязкость увеличивается. Частота 10 кГц оказалась нечувствительной к изменениям ионной вязкости данной смолы.

Для реологических измерений были выбраны оптимальные режимы: осцилляция при частоте 1 Гц и скорость нагрева 3 °С/мин. Из полученных данных обнаружили, что участок падения ионной вязкости совпадает с кривой динамической вязкости в данном температурном диапазоне. Для подтверждения выводов были изучены реологические зависимости эпоксидных смол с сильно различающимися вязкостями. Исследования подтвердили корреляцию методов ДЭА и реологии. На основании этих данных была показана возможность контролирования реологических характеристик эпоксидных связующих при повышении температуры с использованием диэлектрических датчиков. Однако необходимо отметить, что на коэффициент корреляции влияет тип датчика.

Процесс отверждения эпоксидных связующих изучался параллельно методами ДЭА и дифференциальной сканирующей калориметрии. Нагрев производили в неизотермическом режиме в диапазоне температур от 20 до 270 °С со скоростью 3 °С/мин. Сопоставление кривых ДЭА и ДСК, а также кинетических параметров отверждения показали хорошую корреляцию этих двух методов. Были рассчитаны степени конверсии для двух методов.

Таким образом, была показана возможность изучения процесса отверждения методом диэлектрического анализа в неизотермическом режиме. Метод диэлектрического анализа позволил проконтролировать весь цикл отверждения до и после гелеобразования, что невозможно в методах ДСК и вискозиметрии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Родин, Д.Л. Метод диэлектрической спектроскопии как метод исследования процессов отверждения композиций на основе эпоксидных олигомеров / Д.Л.Родин, А.В.Солопченко, А.В.Кепман, С.Ю.Стефанович, М.Ю.Яблокова // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.34. №5.-С.1-11.
2. Huan L.L. The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring. Lambert Technologies / L.L. Huan – The Massachusetts Institute of Technology, 2017. - 145 p.
3. Claudia Pretschuh, Uwe Müller, Elisabeth Dolezel-Horwath, Edith Zikulnig-Rusch, Marlen Reiner / Curing characterization on laminates by dielectric analysis and correlation with surface properties // PRO LIGNO, Vol. 11, № 4, 2015. - pp. 223-229.

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ХАЛЬКОГЕНИДНОЙ СТЕКЛООБРАЗНОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ СИСТЕМЫ Se-As ЛЕГИРОВАННОЙ ПРИМЕСЬЮ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА EuF₃ STRUCTURE ANALYSIS OF FEATURES OF Se-As CHALCOGENIDE GLASSY SEMICONDUCTOR SYSTEM DOPED BY EuF₃ RARE-EARTH ELEMENT

Гарибова С.Н.^{1,2}, Мехтиева С.И.¹, Исаев А.И.¹, Атаева С.У.¹.

Garibova S.N., Mekhtiyeva S.I., Isayev A.I., Atayeva S.U.

¹Институт Физики НАН Азербайджан, Баку, AZ 1143

² Университет Хазар, Департамент Физики и Электроники, Азербайджан, Баку AZ 1096, sqaribova@rambler.ru

Халькогенидные стекла являются многообещающими оптическими материалами для создания устройств волоконной и интегральной оптики, а также для использования в системах обработки информации. Это связано с малыми потерями в полосе пропускания, с высоким показателем преломления (~ 2 - 4.5), прозрачностью в ИК-области спектра (~ 0.5 - 12 мкм) и светочувствительностью, с высокими значениями нелинейнооптических параметров, в совокупности с возможностью изменения физикохимических свойств путем варьирования состава, высокой термической, радиационной и химической устойчивостью, с высокой разрешающей способностью и удобной обрабатываемостью [1].

Методами рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света, а также атомно-силовой микроскопии исследована структура и морфология поверхности пленочных образцов халькогенидного стеклообразного полупроводника (ХСП) Se₉₅As₅ и Se₉₅As₅(EuF₃)_x (x= 0.01÷1 ат%). Из рентгенодифракционной картины пленок определены численные значения параметров локальной структуры, “ квазипериод ” флуктуации плотности, длина корреляции, диаметр нанопустот, объяснено влияние примеси EuF₃ на морфологию поверхности системы Se-As.

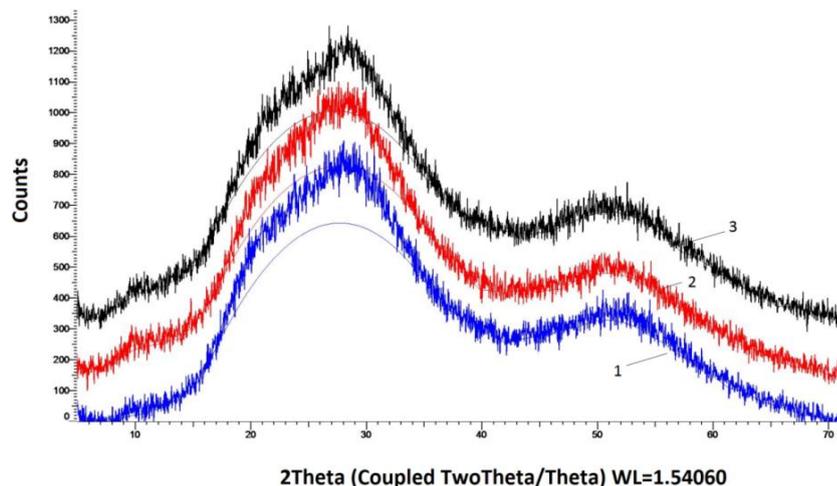


Рис.1 Рентгенодифракционные спектры стеклообразных пленок:
 1- $Se_{95}As_5$, 2- $Se_{95}As_5(EuF_3)_1$, 3- $Se_{95}As_5(EuF_3)_{0,25}$

Из рентгенографических спектров ясно видно, для всех образцов наблюдается так называемый первый резкий дифракционный максимум (first sharp diffraction peak, FSDP), что связывается с существованием упорядочения в масштабах среднего порядка. Интерпретация полученных результатов проведена в рамках пустотно-кластерной модели Эллиотта и модели заряженных дефектов[2-9], определены параметры локальной структуры, в частности “квазипериод” флуктуации плотности, длина корреляции (размеры областей MRO, medium-range order), диаметры нанопустот численные значения которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Диаметры нанопустот

ХСП	$2\theta, ^\circ$	FWHM, $^\circ$	$Q_1, \text{\AA}^{-1}$	$\Delta Q_1, \text{\AA}^{-1}$	R, \AA	L, \AA	D, \AA
$Se_{95}As_5$	28,05	13,895	1,9763	0,9597	3,1776	6,54437	3,654
$Se_{95}As_5+0.25at\% EuF_3$	27,536	13,628	1,9408	0,9418	3,2357	6,668	3,7211
$Se_{95}As_5+1at\% EuF_3$	26,837	14,819	1,8924	1,0406	3,3184	6,0349	3,81619

Для выяснения механизма электронных процессов и применения пленок для практических целей существенную роль играет структура и качество поверхности пленок. С этой целью в работе исследовано влияние примеси EuF_3 на рельеф и структуру поверхности $Se_{95}As_5$. В работе также исследовано влияние технологии получения на структуру поверхности пленок. С этой целью было проведено сравнение между ранее и свежее испаренными пленками с разницей 5-8 лет. На рисунке 2 показано АСМ 2D изображения поверхности рельефа ХСП $Se_{95}As_5$ ранее (а) , $Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.25}$ ранее (б) и $Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.5}$ (в) свежее испаренных пленок.

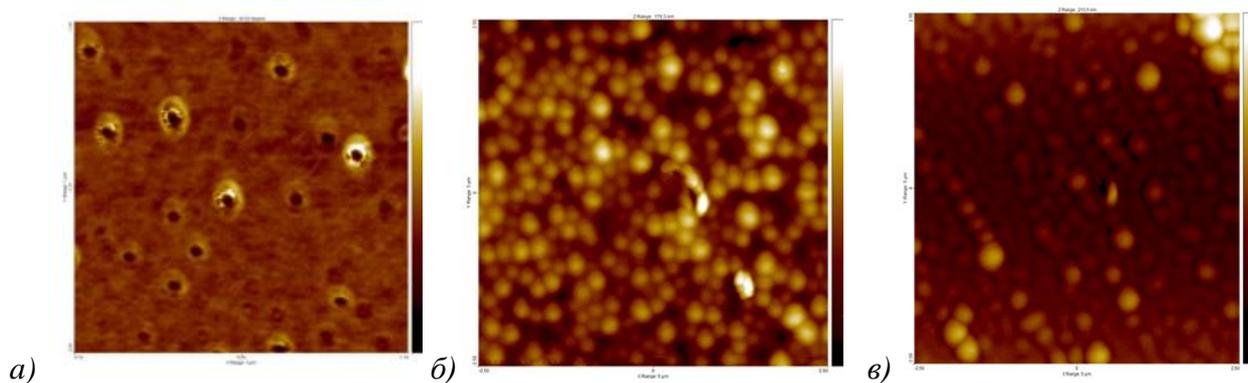


Рис.2 АСМ 2D изображения поверхности пленок $Se_{95}As_5$ (а), $Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.25}$ (б), $Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.5}$ (в).

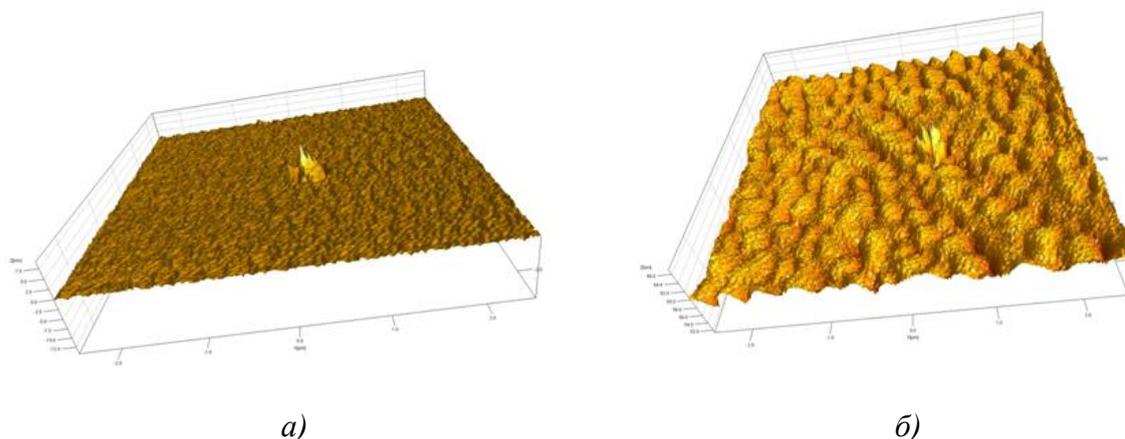


Рис.3 АСМ 3D изображения поверхности $Se_{95}As_5(EuF_3)_1$ (а) ранее, $Se_{95}As_5(EuF_3)_1$ (б) свежее испаренных пленок.

На рисунке 3 показано АСМ 3D изображения ранее и свежее испаренных пленок $Se_{95}As_5(EuF_3)_1$. Как видно из 3D изображения, область с ярко выраженной частью обоих вариантов преобладает в одинаковых координатах. Параметры, характеризующие морфологические особенности поверхности, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры, характеризующие морфологические особенности поверхности

ХСП	$Se_{95}As_5$	$Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.25}$	$Se_{95}As_5(EuF_3)_{0.5}$	$Se_{95}As_5(EuF_3)_1$ ранее	$Se_{95}As_5(EuF_3)_1$ свежее
S_a , нм	0.837472	17.6122	18.0605	0.229542	23.0028

S_q, HM	1.3435	22..2281	23.9977	0.395191	27.7034
S_{sk}	1.54853	0.341969	1.65683	-4.02084	-0.207709
$S_{z \max} \text{HM}$	25.5037	170.267	213.53	23.4487	152.343
$S_{z \text{ avg}} \text{HM}$	22.7879	155.071	162.731	17.6853	135.07
S_{ku}	18.2197	3.26268	7.27914	157.413	2.27763

В таблице S_a - среднеарифметическая шероховатость, т. е. среднее арифметическое абсолютных значений вертикальных отклонений от средней линии, S_q -среднеквадратичная шероховатость, являющаяся квадратным корнем из среднего арифметического квадратов вертикальных отклонений от опорной линии. Среднеквадратичная шероховатость характеризует ширину гистограммы распределения высот — чем больше S_q , тем шире гистограмма и тем грубее поверхность, что и наблюдается в наших исследованиях с увеличением уровня легирования. S_{sk} - коэффициент асимметрии поверхности, описывает асимметрию гистограммы распределения высот. S_{ku} — эксцесс поверхности, описывающий ”островершинность“ топографии поверхности.

Полученные результаты удовлетворительно объясняются с учетом структурных особенностей ХСП системы $\text{Se}_{95}\text{As}_5$, для которого характерно наличие упорядоченных микрообластей у границы которых нарушается непрерывность сетки, что приводит к формированию поверхности с микронеоднородностями. Примесные ионы Eu^{3+} и F^- из – за химической активности образуют связи между различными микрообластями, уменьшают степень неоднородности. Если принять, что введенные EuF_3 проявляются в виде ионов Eu^{3+} и F^- и в малых количествах и в основном, наполняют существующие пустоты, то они будут способствовать устранению неоднородностей, связанных с дефицитом плотности в указанных областях. Одновременно благодаря химической активности эти же ионы способствуют образованию структурного элемента типа EuSe_3 , SeF_6 тем самым уменьшится концентрация оборванных связей, сопровождаемая уменьшением плотности локализованных состояний в щели подвижности связанные с заряженными дефектами (U^- - центрами) и ослаблением флуктуаций электростатического потенциала.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. *А.И. Попов*. Условия устойчивого переключения в ячейках памяти на фазовых переходах - Энциклопедия Нефти и Газа.
2. *Ye.A. Smorqonskaya, K.D. Tsendin*. Electronic Phenomena in Chalcogenide Glassy Semiconductors, Science, Moscow, 1996. p.9.
3. *F. Sava, A. Lorinczi, M. Popescu, G. Sokol, E. Axente, I.N. Mihailscu, M. Nistor*. J. Optoelectron. Adv. Mater., 8 (4), 1367 (2006).

4. *L.E. Busse, S.R. Nagel. Phys. Rev. Lett., 41, 1848 (1981).*
5. *L.E. Busse. Phys. Rev. Lett. B, 29, 3639 (1984).*
6. *K. Tanaka. Philos. Mag. Lett., 57, 183 (1988).*
7. *T.S. Kavetsky, O.I. Shpotyuk, V.T. Boyko. J. Phys. Chem. Solids, 68, 712 (2007).*
8. *T.S. Kavetsky, O.I. Shpotyuk. J. Optoelectron. Adv. Mater., 7, 2267 (2007).*
9. *O.I. Shpotyuk, A. Kozdras, T.S. Kavetsky, J. Filipecki. J. NonCryst. Sol., 352, 700 (2006).*

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПИРОЛИЗА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН НА СОДЕРЖАНИЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПИРОЛИЗНЫХ МАСЛАХ
THE INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF PYROLYSIS OF WASTE AUTOMOBILE TYRES ON THE CONTENT OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN THE PYROLYSIS OILS OBTAINED

Лещев С.М.¹, Генарова Т.Н.^{1,2}, Левкина В.В.³, Савчин В.В.²
 Leschev S.M., Henarava T.M., Levkina V.V., Saychin V.V.
¹ *Беларусь, Белорусский государственный университет*

² *Беларусь, Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук
 Беларуси, tatiana-susliako@mail.ru*

³ *Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Пиролиз изношенных автомобильных шин является перспективным методом их переработки в ценное углеводородное топливо. В работе [1] обнаружено, что пиролизные масла имеют высокую теплотворную способность, что дает возможность их использования в качестве жидкого топлива.

Однако, использование пиролизных масел непосредственно в качестве топлива может быть ограничено ввиду содержания в них полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), которые являются токсичными и канцерогенными соединениями [2]. При сжигании такого топлива в определенных системах сгорания, таких как дизельные двигатели и масляные обогреватели для помещений, образуются выбросы, содержащие ПАУ. Поэтому присутствие высоких концентраций ПАУ в пиролизном масле ограничивает его использование в качестве топлива.

В пиролизных маслах следует исследовать концентрации 16 ПАУ, классифицируемых в качестве приоритетных загрязнителей согласно СТБ 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2:2003 Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. «Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах».

Целью работы является исследование влияния условий пиролиза автомобильных изношенных шин на содержание в них следующих ПАУ: аценафтена, аценафтилена, антрацена, бенз(а)антрацена, бенз(г,х,и)перилена, бенз(а)пирена, бенз(б)флуорантена, бенз(к)флуорантена, дибенз(а,х)антрацена, индено(1,2,3-с,д)пирена, нафталина, пирена, фенантрена, флуорантена, флуорена, хризена.

Пиролиз проводили на лабораторной установке со шнековым термолизным реактором ШТР-10 в атмосфере азота, водяного пара или смеси азота с водяным паром. Схема реактора и описание процесса пиролиза резиновой крошки автомобильных шин представлены в работе [3].

Навеску пиролизного масла массой 0,8849 г помещали в стеклянную колбу и добавляли 10-кратный избыток *n*-гексана, затем полученную смесь помещали в холодильник на 24 часа

(при температуре -18°C). После чего проводили отделение смолистых веществ, в том числе асфальтенов, путем фильтрования гексанового раствора через фильтр «Синяя лента».

Для количественного определения ПАУ в образцах пиролизных масел использовали газовый хроматограф Agilent 7890A, снабженный масс-спектрометром Agilent 5975C MSD (Agilent Technologies, США). В ходе работы использовали капиллярную колонку HP-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм). Газ-носитель – гелий (скорость потока – 1 мл/мин). Объем вводимой пробы – 1 мкл. Температурный градиент: 80 °С (3 мин), с 80 до 300 °С со скоростью 10 °С /мин, 300 °С (20 минут). Идентификацию соединений проводили по временам удерживания веществ с помощью библиотеки масс-спектров NIST98 в режиме сканирования выбранных ионов масс-детектора.

Количественный анализ полициклических ароматических углеводородов был проведен с использованием метода абсолютной калибровки.

На рис. 1 представлены результаты количественного анализа полициклических ароматических углеводородов, содержащихся в анализируемых образцах. Обнаружено, что пиролизные масла содержат нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен и пирен.

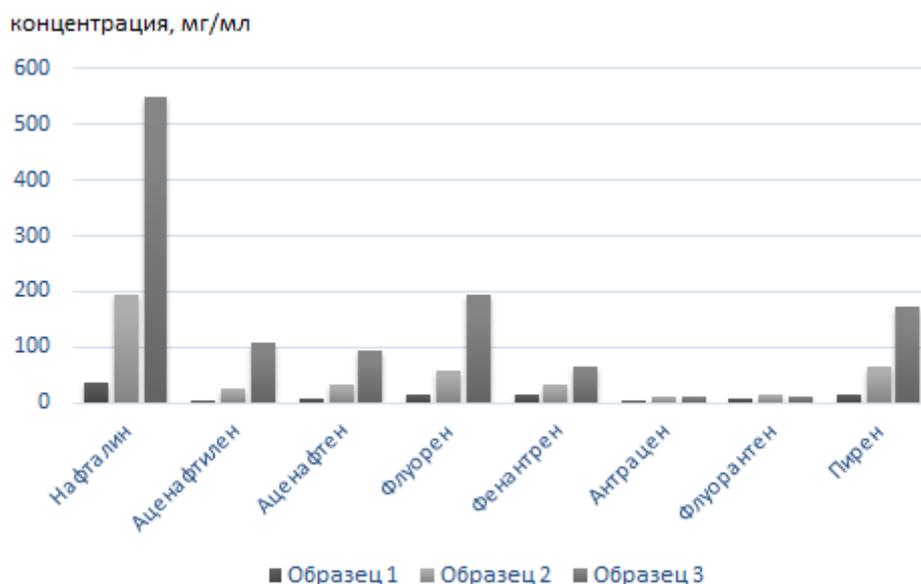


Рис.1 Содержание полициклических ароматических углеводородов, где Образец 1 – пиролизное масло, полученное в среде водяного пара; Образец 2 – пиролизное масло, полученное в среде азота и водяного пара; Образец 3 – пиролизное масло, полученное в среде азота.

Таким образом, содержание полициклических ароматических углеводородов в пиролизном масле в образцах составляет порядка 0,1% - при пиролизе в среде водяного пара; 0,2% - при пиролизе в среде азота и водяного пара; 0,3% - при пиролизе в среде азота.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного проекта БРФФИ-РФФИ-М (№X19PM-014 от 02.05.2019г. и №19-53-04008 от 13.03.2019г.)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis//J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2004,vol. 71 No. 2. P.917–934.
2. Buco S., Moragues M., Doumenq P., Noor A., Mille G. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil by Curie point pyrolysis coupled to gas chromatography–mass

spectrometry, an alternative to conventional methods//Journal of Chromatography A, 2004,vol. 1026. No. 1-2. P. 223–229.

3. Ложечник А.В., Савчин В.В. Исследование пиролиза резины в шнековом реакторе//Инженерно-физический журнал, 2016, т. 89. №6. С. 1504–1508.

ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕЗАМЕЩЕННОГО И КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА INVESTIGATION OF UNSUBSTITUTED AND CARBONATED HYDROXYAPATITE WITH XRD AND IR SPECTROSCOPY

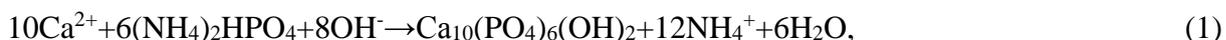
Глазов И.Е., Крутько В.К., Мусская О.Н., Кулак А.И.

Glazov I.E., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Kulak A.I.

Беларусь, ИОНХ НАН Беларуси, che.glazov@mail.ru

Биоматериалы на основе стехиометрического гидроксиапатита (ГА) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ широко используются в качестве синтетических костных имплантатов с высокой биосовместимостью [1, 2], которая обеспечивается за счет химического подобия ГА с минеральной составляющей костной ткани – биогенным апатитом. Однако в составе биогенного апатита могут содержаться другие ионы [3], среди которых наиболее распространенными являются карбонат-ионы CO_3^{2-} (3–8 масс.%). В решетке апатита ионы CO_3^{2-} могут замещать OH -группы (А-тип замещения) и PO_4 -группы (Б-тип). Замещение в биогенном апатите в основном относится к смешанному АБ-типу [4], причем соотношение А/Б находится в диапазоне 0,7–0,9. В молодой костной ткани преобладает замещение по Б-типу, а с возрастом увеличивается доля CO_3 -групп в А-положении [5]. Для описания карбонатзамещенного ГА предложено использовать несколько формул, наиболее распространенной является $\text{Ca}_{10-b}(\text{PO}_4)_{6-b}(\text{CO}_3)_{a+b}(\text{OH})_{2-2a-b}$, где $0 \leq a \leq 1$ – степень замещения по А-типу и $0 \leq b \leq 2$ – степень замещения по Б-типу [6]. От степени и типа замещения ионами CO_3^{2-} зависит как биологическая активность, так и растворимость продукта замещения. Контролируемая растворимость играет значительную роль при использовании синтетического карбонатзамещенного ГА для разработки материалов, способных доставлять лекарственные средства [7].

Синтез ГА осуществляли путем взаимодействия водных растворов 1,23–1,30 М хлорида кальция CaCl_2 и 0,6 М гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в щелочной среде, создаваемой 25% раствором аммиака, соблюдая стехиометрическое соотношение $\text{Ca/P}=1,67$ согласно уравнению реакции (1).



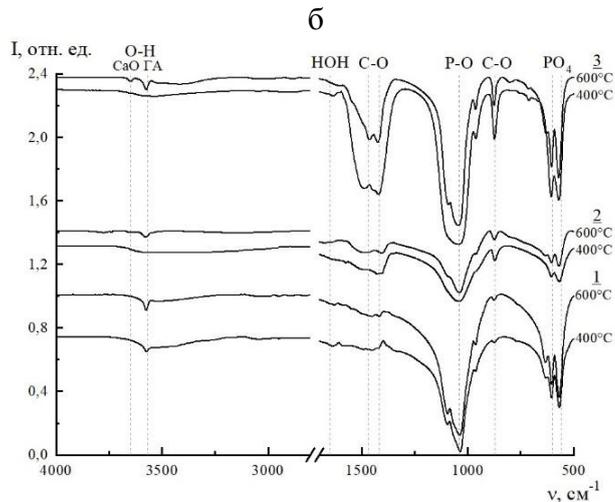
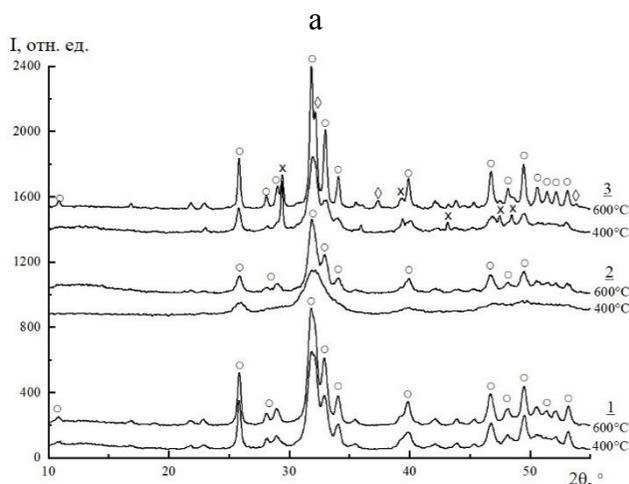
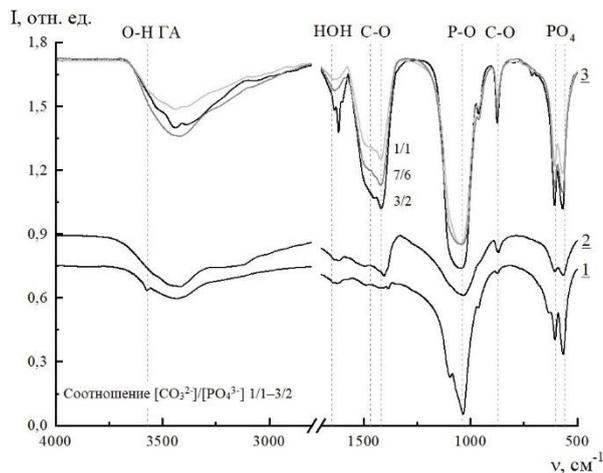
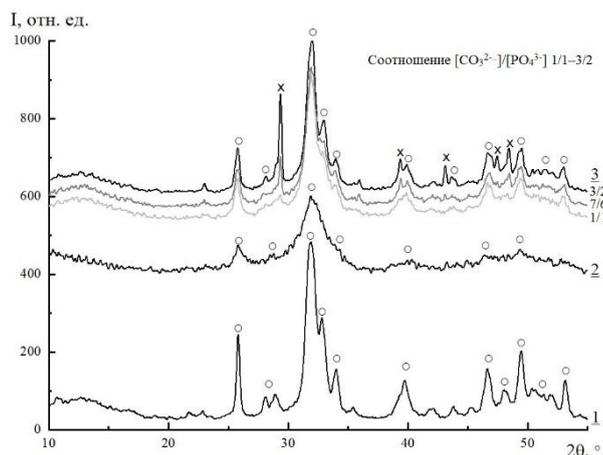
Для получения карбонатзамещенных ГА в реакционную смесь дополнительно вводили 0,6–0,9 М раствор карбоната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и соблюдали отношение концентраций $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ равным 1/1 – 3/2.

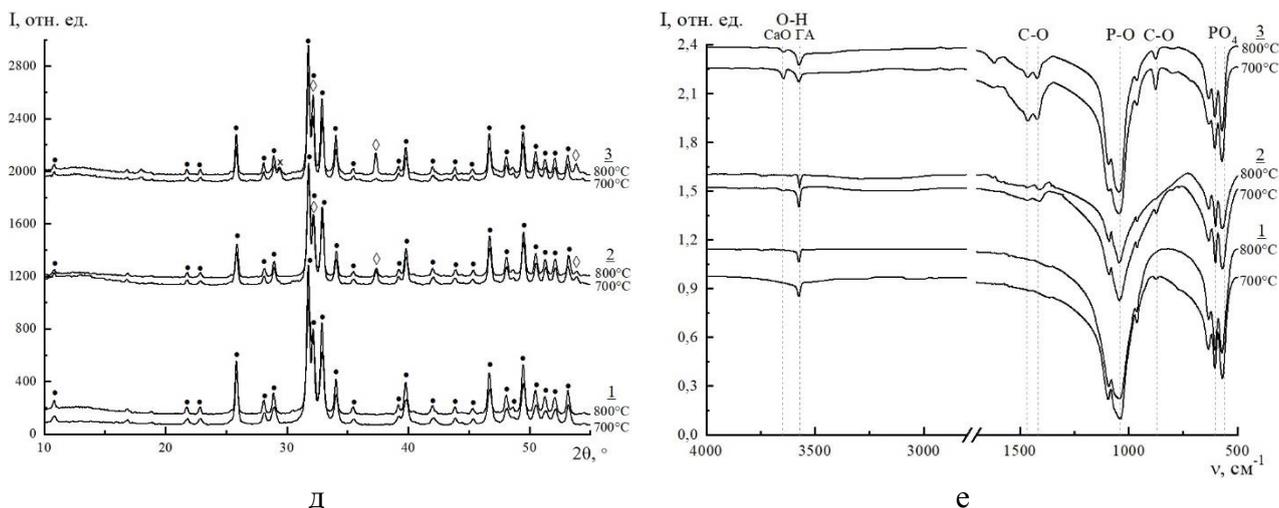
Синтез ГА проводили при значении $\text{pH}=11$ и комнатной (20°C) температуре, а синтезы карбонатзамещенных ГА – при значении $\text{pH}=9$, комнатной температуре (образцы КГА-20) и при 80°C (образцы КГА-80). Реакционную смесь выдерживали под маточным раствором в течение суток при комнатной температуре, после чего осадки промывали до нейтрального значения pH и высушивали на воздухе при 60°C до постоянной массы.

Величину pH определяли с помощью pH -метра HANNA HI 221 (Венгрия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Германия) при $\text{CuK}\alpha=1,5405 \text{ \AA}$ (с использованием баз данных ICDD PDF-2). ИК-спектры (ИКС)

получали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400–4000 см⁻¹ (2 мг вещества на 800 мг KBr).

После высушивания гель переходит в ксерогель, при этом прочность ксерогелей ГА и КГА-20 значительно превосходят прочность ксерогеля КГА-80. Согласно РФА, образцы представляют собой аморфизированный апатит (рис. а) с размером кристаллитов 8,0–8,5 нм, 9–11 нм и 14 нм у образцов КГА-20, КГА-80 и ГА, соответственно (таблица). При этом степень кристалличности образцов КГА-20 и КГА-80 практически не зависит от отношения $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$. На дифрактограммах КГА-80 после высушивания наблюдается примесь кальцита (рис. а 3), содержание которой составляет 3–9 масс.% и увеличивается при увеличении соотношения $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ в реакционной смеси.





○ – аморфизированный ГА; ● – кристаллический ГА; х – кальцит; ◇ – СаО

Рис.1 Дифрактограммы (а, в, д) и ИК-спектры (б, г, е) ГА (1), КГА-20 (2) и КГА-80 (3) соотношением $[CO_3^{2-}]/[PO_4^{3-}]$ 1/1–3/2, после высушивания при 60°C и термообработки при 400, 600°C (в, г), 700 и 800°C (д, е).

На ИК-спектрах апатитов после высушивания (рис. б) наблюдаются широкая полоса колебания связи О–Н при 3200–3600 cm^{-1} и полоса колебания связи Н–О–Н при 1660 cm^{-1} , которые свидетельствуют о присутствии адсорбированной воды. Широкая интенсивная полоса связи Р–О при 1040 cm^{-1} и полосы колебаний тетраэдров PO_4^{3-} при 600 cm^{-1} и 560 cm^{-1} являются характеристическими полосами колебаний PO_4 групп ГА. На ИК-спектре ГА наблюдается полоса валентных колебаний свободной О–Н группы ГА при 3570 cm^{-1} . Интенсивность характеристических полос колебаний PO_4 на спектрах образцов увеличивается в ряду КГА-20 < ГА < КГА-80. Полоса при 870 cm^{-1} на ИК-спектрах ГА свидетельствует о присутствии адсорбированного CO_2 в составе образцов (рис. б 1). На ИК-спектрах карбонатзамещенных ГА полосы колебаний CO_3 -групп при 870 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} и 1470 cm^{-1} свидетельствуют о Б-типе замещения [8]. Среди карбонатзамещенных ГА, наибольшее содержание CO_3 характерно для образцов КГА-80, полученных при наибольшем соотношении $[CO_3^{2-}]/[PO_4^{3-}]$ (рис. б кривые 3).

Прогрев ГА и карбонатзамещенных ГА при 400°C сопровождается незначительной кристаллизацией, и размер кристаллитов образцов практически не меняется. Постепенная кристаллизация образцов наблюдается после прогрева при 600°C (рис. в), при этом размер кристаллитов увеличивается до 14 нм, 29 нм и 18 нм у образцов КГА-20, КГА-80 и ГА, соответственно (таблица). После 600°C на дифрактограммах КГА-80 появляются рефлексы примеси оксида кальция СаО, который образуется как в ходе синтеза, так и при разложении карбонатзамещенных ГА (рис. в 3).

Таблица 1. Изменение размера кристаллитов ГА и карбонатзамещенных ГА при прогреве.

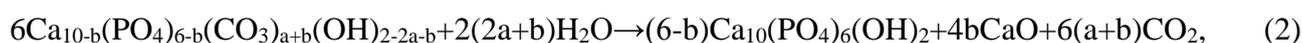
Образец	$C_{CO_3^{2-}}$, М	Размер кристаллитов после прогрева, нм					
		60°C	400°C	600°C	700°C	800°C	1000°C
ГА	0,00	14,4	14,3	17,6	24,8	38,2	53,1
КГА-20	0,50	8,2	8,2	14,3	30,5	45,3	56,3
КГА-20	0,58	8,4	9,1	14,2	34,2	40,6	60,0
КГА-20	0,75	8,1	8,1	11,9	26,1	37,5	50,8
КГА-80	0,50	8,9	9,0	23,4	34,1	41,7	45,3
КГА-80	0,58	9,5	9,7	29,7	36,0	42,1	44,9
КГА-80	0,75	11	11,3	28,7	36,8	46,3	45,4

Согласно ИКС, после термообработки образцов при 400°C и выше происходит удаление воды, что подтверждается исчезновением характерных полос в области 3500–3000 см⁻¹ (рис. г). У образцов ГА и карбонатзамещенных ГА после 600°C наблюдается постепенное разрешение характеристических полос, что свидетельствует о повышении степени кристалличности. После 600°C на ИК-спектрах карбонатзамещенных ГА наблюдается полоса колебаний О–Н групп ГА при 3570 см⁻¹ (рис. г кривые 2, 3). Причем с увеличением интенсивности колебаний СО₃-групп интенсивность колебания О–Н групп ГА уменьшается, что может быть связано с образованием вакансий V_{ОН} при замещении по Б-типу [6]. На ИК-спектрах образцов КГА-80 также наблюдается при 3640 см⁻¹ полоса колебаний О–Н групп Са(ОН)₂ (рис. г кривые 3), что свидетельствует о частичном переходе СаО в Са(ОН)₂ в результате поглощения воды из воздуха [9]. Уменьшение интенсивности полос СО₃-групп на спектрах КГА-80 после 600°C свидетельствуют о начале процесса его разложения.

После прогрева при 700°C на дифрактограммах образцов (рис. д) проявляются рефлексы кристаллического ГА. При 700°C и выше протекает интенсивное разложение карбонатзамещенного ГА и кальцита с образованием кристаллического ГА и СаО. После прогрева при 800°C в составе КГА-80 все еще присутствует примесь кальцита, что свидетельствует о незавершенности процесса разложения (рис. д кривые 3). После прогрева при температурах выше 700°C размер кристаллитов ГА и карбонатзамещенных ГА постепенно увеличивается и после 1000°C составляет 50–60 нм у образцов ГА и КГА-20 и 45 нм у образцов КГА-80 (таблица). Меньшая в сравнении с образцами ГА и КГА-20 степень кристалличности КГА-80 при 1000°C на фоне большей его кристалличности в интервале 60–600°C может быть связана с тем, что в КГА-80 кроме примеси СаО образуется тетракальцийфосфат.

Повышение температуры прогрева ведет к интенсификации и разрешению полос колебаний ГА (рис. е), что свидетельствует о кристаллизации образцов. После прогрева при 800°C из состава ГА удаляется адсорбированный СО₂ (рис. е кривые 1). В интервале температур 700–800°C происходит удаление СО₃-групп из структуры карбонатзамещенных ГА и образование СаО (рис. е кривые 2, 3). При этом СО₃-группы удаляются не полностью, что подтверждает данные РФА о незавершенности процесса разложения после 800°C.

Следовательно, карбонат ГА разлагается в соответствии с уравнением реакции (2):



При этом температура начала разложения зависит от температуры синтеза: образцы, осажденные при 20°C, начинают разлагаться при 700°C, а осажденные при 80°C – при 600°C.

Таким образом, карбонатзамещенный ГА, синтезированный при комнатной температуре, аморфизирован и имеет размер кристаллитов 8 нм, а осажденный при 80°C, более закристаллизованный и имеет размер кристаллитов около 11 нм. Причем образцы, осажденные при 80°C быстрее кристаллизуются при температурах 400–600°C. После 700°C карбонатзамещенный ГА разлагается с образованием ГА и СаО. Полученные в разных условиях карбонатзамещенный ГА относятся к преимущественному Б-типу замещения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Bohner M., Galea L., Doebelin N., Calcium phosphate bone graft substitutes: Failures and hopes // J. Europ. Ceram. Soc., 2012, vol. 32. № 11. P. 2663–2671.
2. Tsuber V.K. et al., Synthesis, identification and determination of impurities in bioactive hydroxyapatite // Pharmaceutical Chemistry J., 2006, vol. 40. № 8. P. 455–458.
3. Aoki H., Outline of hydroxyapatite // Science and Medical Applications of Hydroxyapatite, 1991. P. 1–10.
4. Landi E. et al., Carbonated hydroxyapatite as bone substitute // J. Europ. Ceram. Soc., 2003, vol. 23. № 15. P. 2931–2937.

5. Gibson I.R., Bonfield W., Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite // J. Biomed. Mat. Res.: An Official Journal of The Society for Biomaterials, 2002, vol. 59. № 4. P. 697–708.
6. Lafon J.P., Champion E., Bernache-Assollant D., Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition // J. Europ. Ceram. Soc., 2008, vol. 28. № 1. P. 139–147.
7. Sun R. et al., Novel synthesis of AB-type carbonated hydroxyapatite hierarchical microstructures with sustained drug delivery properties // CrystEngComm, 2016, vol. 18. № 41. P. 8030–8037.
8. Wong W.Y., Noor A.F.M., Synthesis and sintering-wet carbonation of nano-sized carbonated hydroxyapatite // Procedia Chemistry, 2016, vol. 19. P. 98–105.
9. Witoon T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO_2 sorbent // Ceramics International, 2011, vol. 37. № 8. P. 3291–3298.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НОВОГО ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА
EFFICIENCY OF APPLICATION OF A NEW PERSPECTIVE MATERIAL FOR
WASTEWATER TREATMENT**

Заболотная Е.¹, Меньшова И.И.²
Zabolotnaya E., Menshova I.I.

¹ Россия, АО Научный центр «Малотоннажная химия», zabolotnaya.e@inbox.ru

² Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
iimenshova@gmail.com

В мировой практике для очистки производственных стоков содержащих красители используют следующие методы обработки: механические, химические (окисление, восстановление, нейтрализация, комплексообразование), физико-химические (коагуляция, флокуляция, флотация, сорбция, экстракция) и биологические. Современная технология, включающая обработку воды активированным углем, ионитами и другими материалами дорогостояща, поэтому предприятия зачастую идут по пути упрощения водоподготовки, ограничиваясь лишь узлом фильтрования, применяя фильтры, загруженные кварцевым песком. Этот материал является сорбционно-неактивным и не обеспечивает необходимого качества воды. Поэтому остро стоит проблема поиска новых фильтрующих материалов, сочетающих в себе полезные сорбционные и фильтрационные свойства. Такие фильтрующие материалы необходимы для современных технологических линий, и особенно для предприятий, использующих для очистки технологической воды только узел фильтрования. [1].

Новым перспективным материалом для повышения качества воды следует считать природные цеолиты. Преимуществом цеолитов по сравнению с другими сорбентами является, прежде всего, их природное происхождение, дешевизна, доступность добычи и обработки, значительные запасы в России и других странах, уникальный комплекс технологических свойств - сорбционных, ионообменных, молекулярно-ситовых, возможность их модифицирования, утилизации, регенерации.

Очистка природных вод и использование воды в обороте является важнейшей составляющей этой проблемы. Поэтому остро стоит проблема поиска новых фильтрующих материалов, сочетающих в себе полезные сорбционные и фильтрационные свойства.

Анализ современных достижений науки в области очистки воды показывает, что очистка воды от вредных химических ингредиентов может быть осуществлена за счет применения

окислительно-сорбционной технологии с использованием эффективных фильтрующих и сорбционных материалов. [2].

На рисунке 1 представлена эффективность очистки сточных вод красильно-отделочных производств различными методами.

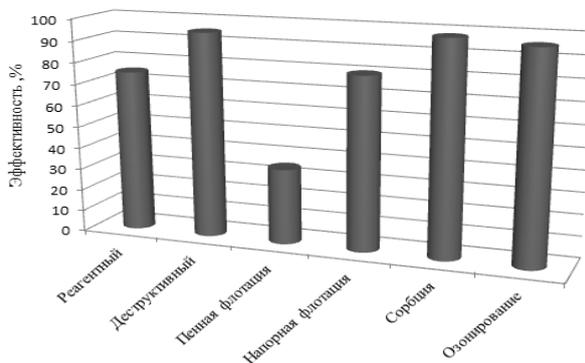


Рис.1 Эффективность очистки сточных вод красильно-отделочных производств различными методами.

Флотационный метод, в настоящее время, получил широкое распространение и его применяют для удаления из сточных вод красильно-отделочных производств ПАВ, красителей и также для удаления нерастворенных взвешенных веществ. Уровень эффективности очистки сточных вод пенной флотацией является недостаточным и не превышает по снижению интенсивности окраски 30%. Наиболее эффективным методом можно считать метод реагентной напорной флотации для предварительной очистки сточных вод, основное преимущество которой по сравнению с другими методами заключается в ее высокой производительности (78-90%).

При сравнении методов физико-химической очистки сточных вод красильно-отделочных производств, кроме показателей их эффективности, учитывается расход реагентов, объем образующихся осадков, интенсивность процессов, компактность и др.

Так, при реагентной обработке сточных вод степень очистки от красителей достигает 50-75%, ХПК до 30-40%, а ПАВ до 40%. Недостатками этого метода являются использование в больших количествах дефицитных реагентов, а так же обезвоживание и вывоз большого количества осадков при его влажности 98-99%. [3].

Хорошие результаты дает применение деструктивных методов очистки – восстановление загрязнения атомарным водородом, полученным при взаимодействии подкисленных сточных вод с железными стружками; электрохимический; озонирование, позволяющие довести эффект обесцвечивания до 94-99%. К недостаткам этого метода относят трудоемкие работы по очистке стальных стружек от масел и других загрязнений, их брикетирование перед закладкой в фильтры, удаление полуразрушенных брикетов, а так же большой расход серной кислоты и извести.

Однако, несмотря на успехи, достигнутые с помощью современных, высокоэффективных методов очистки сточных вод красильно-отделочных производств, наиболее распространенным способом обезвреживания красильно-отделочных сточных вод остается биохимический. Он требует меньших капитальных затрат и обеспечивает более высокую степень очистки [4].

Наиболее эффективным методом удаления из очищенных сточных вод остаточных растворенных органических веществ является сорбция. При этом эффект обесцвечивания 95-99,9%.

Благодаря разнообразным физико-химическим свойствам, цеолиты играют все возрастающую роль в техническом прогрессе различных отраслей промышленности.

Технологии и способы применения цеолитов дают удовлетворительные в технико-экономическом отношении показатели для предварительной очистки растворов при извлечении компонентов с высоким сродством к сорбенту [5].

С этой точки зрения целесообразной и полезной является оценка возможности применения сорбента цеолита в адсорбционном методе очистки сточных вод.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Синтетические красители для текстильной промышленности, Интерхим 2.М.: 2007.
2. Кристаллография и кристаллохимия : учебник / Ю.К. Егоров-Тисменко; под ред. академика В. С. Урусова . — М.: КДУ, 2005. — 592 с.
3. Электронная микроскопия : учеб. пособие / А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. – М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 168 с. : ил. (Библиотека «Наноинженерия» : в 17 кн. Кн. 11).
4. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. ФИЗМАТЛИТ 2012. - 623 с. Товбин Ю.К.
5. Разработка сорбентов для очистки воды от фтора на основе модифицированного цеолитсодержащего композита: диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.04, 03.00.16.- Саранск, 2003.- 159 с. Епифанова Н.А.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПРОТЯЖЕННЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИОННОМ НАГРУЖЕНИИ PREDICTION OF LONG STRUCTURE DURABILITY AT OPERATIONAL LOADING

Завойчинская Э.Б.
Zavoychinskaya E.B.

Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, elen@altomira.ru

В докладе обсуждается метод оценки долговечности протяженных конструкций с учетом закономерностей процессов многомасштабного разрушения их конструктивных элементов. Методологической базой разработки метода являются работы отечественных и зарубежных ученых по фундаментальному научному направлению оценки прочности, надежности и техногенной безопасности эксплуатации конструкций [1-4].

Участки протяженных конструкций типа нефте- и газопроводов состоят из большого числа конструктивных элементов, находящихся под внутренним давлением перекачиваемого продукта, действием массовых сил и температурного поля. Линейный участок длины L_0 , заключенный между смежными компрессорными или нефтеперекачивающими станциями, разбивают на расчетные участки длины l_k , $k = 1, \dots, K$,

$\sum_{k=1}^K l_k = L_0$, по функционально-конструкторскому принципу. Расчетный участок l_k формируется из набора $n_{k,q}$ последовательно соединенных следующих типовых конструктивных элементов, $q = 1, \dots, 7$: основной металл, кольцевое сварное соединение, продольное сварное соединение, тройниковое соединение, отвод, переходник, днище соответственно, которые содержат определенные геометрические и физические дефекты технологического происхождения.

Нагружение трубопровода внутренним давлением падает от компрессорной станции по длине, происходят случайные колебания давления с амплитудой до 10-15% от максимального значения. Имеет место плановое (годовое, месячное) увеличение (уменьшение) давления в

зависимости от объемов потребления. Экспериментально обнаружено, что эти колебания определяют разрушение конструкционных элементов, особенно в зонах концентрации напряжений. В предложенном методе предлагается рассматривать зависимость давления от времени в виде конечного ряда Фурье [2,3,5].

В докладе рассматривается модельное нагружение q -го конструкционного элемента k -го расчетного участка в области многоциклового усталости на интервале времени $\tau \in [0, t]$, которое представляется кольцевым напряжением $\sigma_{\theta\theta, k, q}(\tau) \equiv \sigma_1(\tau)$ и осевым напряжением $\sigma_{zz, k, q}(\tau) = \sigma_2(\tau)$, $k = 1, \dots, K$, $q = 1, \dots, 7$, следующего вида:

$$\sigma_1(\tau) = \sigma_a(\alpha + \sin \omega\tau), \quad \sigma_2(\tau) = \alpha_2 \sigma_1(\tau) \quad (1)$$

где $\sigma_a = \sigma_a(l_k)$ – амплитуда кольцевого напряжения, ω – частота изменения напряжений, α_2 – отношение осевого и кольцевого напряжений ($\alpha_2 \leq 1$), α – параметр асимметрии цикла.

Неоднородное напряженное состояние, возникающее в сварных и тройниковых соединениях, отводах и днищах, учитывается введением коэффициентов концентрации напряжений в тангенциальном $K_{\theta, q}$ и осевом $K_{z, q}$ направлениях соответственно.

Для определения кривых усталости по различным уровням дефектности и по образованию единичных хрупких макротрещин в конструкционных элементах предложена теория усталостного разрушения [5], которая состоит в следующем. Процесс разрушения рассматривается на шести масштабно-структурных уровнях, отвечающих разным стадиям эволюции металла конструкционного элемента по различным физическим механизмам. Типичное состояние конструкционного элемента – дефект i -го масштабно-структурного уровня, $i = 1, \dots, 6$, задаваемый средним размером $l_i = l_i(\tau)$ и плотностью $q_i = q_i(\tau)$ в некотором представительном объеме V_c (в котором возможно зарождение единичной макротрещины конечной длины L). К дефектам микроуровня относятся: вакансионные кластеры, цепочки межузельных атомов, поры, включения, субмикротрещины, примесные комплексы, сетки дефектов в субграницах и др., $i = 1$; микротрещины, $i = 2$; нераспространяющиеся короткие трещины, $i = 3$; к дефектам мезоуровня – распространяющиеся короткие трещины, $i = 4$; транскристаллитные и зернограницные макротрещины размеров ансамблей зерен. Полагается, что образование дефектов каждого уровня происходит вследствие последовательного зарождения, развития и слияния дефектов всех предыдущих уровней. Рассматривается непрерывная возрастающая усредняющая функция $l_i^* = l_i^*(\tau): l_i^*(\tau) = l_i(\tau)(q_i(\tau)V_c)^\gamma$, $\tau \in [0, t]$, γ – константа материала, $i = 1, \dots, 6$. Предельное состояние дефекта определяется достижением усредняющей функцией предельного значения $l_{f, i}^*$ в момент времени t_{i+1} . Вследствие случайного распределения дефектов по объему V_c процесс усталостного разрушения является стохастическим, значения l_i^* для момента времени τ – случайными величинами. Вводится функция распределения вероятностей $F_i = F_i(l_i^*)$, $0 \leq F_i \leq 1$, определяющая вероятность, с которой случайная величина l_i^* принимает значения меньше своего предельного значения в момент времени τ : $F_i = P(l_i^* < l_{f, i}^*) (P(l_i^* = l_{f, i}^*) = 0)$, $i = 1, \dots, 6$. В качестве распределения вероятностей случайной величины предлагается рассмотреть усеченное нормальное

распределение. Вероятность хрупкого разрушения по дефектам i -го уровня определяется функцией $Q_i = Q_i(\tau)$, $i = 1, \dots, 6$, $\tau \in [0, t]$, в виде: $Q_i(\tau) = Q_{i,th} - F_i(l_i^*(\tau))$, $0 \leq Q_{i,th} \leq 1$, для которой формулируется рекуррентная система определяющих соотношений. В эти соотношения входят моменты времени t_{i+1} , при которых дефекты i -го уровня достигают предельного состояния, усредняющая функция $l_i^* = l_i^*(\tau)$ – предельного значения $l_{f,i}^*$ и зарождаются дефекты $(i+1)$ -го уровня. Таким образом определяется серия кривых усталостного разрушения по определенным уровням дефектности: $Q_i(t_{i+1}) = Q_{i,th}$, $i = 1, \dots, 6$. На мезоуровне, $i = 4, 5, 6$, определяется вероятность разрушения $Q = Q(\tau)$, $\tau \in [0, t]$, $0 \leq Q \leq 1$, и кривая усталости по образованию макротрещин конечной длины так [5]:

$$Q(\tau) = \sum_{i=4}^6 \frac{Q_i(\tau)}{1-Q_i(\tau)} \prod_{j=4}^6 (1-Q_j(\tau)), \quad (2) \quad Q(t_f) = 1, \quad (3)$$

где $Q_i = Q_i(\tau)$ – вероятности разрушения по дефектам i -го мезоуровня, $i = 4, 5, 6$, t_f – долговечность конструкционного элемента по образованию макротрещины конечной длины.

Для нагружения (1) в предположении равномерного распределения дефектов в объеме V_C предлагается следующая система соотношений для $Q_i = Q_i(\sigma_a, n)$ (n – число циклов нагружения) и уравнений кривых усталости по i -му уровню накопленных дефектов [5 – 7]: на микроуровне ($i = 1, 2, 3$) при условиях $\sigma_a \geq \sigma_{i-1}$, $\lg n \geq \lg n_i(\sigma_a)$, $\sigma_0 = 0$, $n_1 = 1$, имеем:

$$Q_i = F_i \left(\frac{\sigma_a - \sigma_{i-1}}{\sigma_i - \sigma_{i-1}} \right) R_i \left(\frac{\lg n - \lg n_i(\sigma_a)}{\lg N_i - \lg n_i(\sigma_i)} \right), \quad (4) \quad Q_i(n_{i+1}) = Q_{i,th}; \quad (5)$$

на мезоуровне ($i = 4, 5, 6$) при $\sigma_3 \leq \sigma_a$, $\lg n \geq \lg n_4(\sigma_a)$

$$Q_4 = F_4 \left(\frac{\sigma_a - \sigma_3}{\sigma_4 - \sigma_3} \right) R_4 \left(\frac{\lg n - \lg n_4(\sigma_a)}{\lg N_4 - \lg n_4(\sigma_4)} \right), \quad (6) \quad Q_4(n_5) = Q_{th}, \quad (7)$$

при $\sigma_4 \leq \sigma_a$, $\lg n \geq \lg n_5(\sigma_a)$

$$Q_5 = F_5 \left(\frac{\sigma_a - \sigma_4}{\sigma_5 - \sigma_4} \right) R_5 \left(\frac{\lg n - \lg n_4(\sigma_a)}{\lg N_5 - \lg n_4(\sigma_5)} \right), \quad Q_4 = G_4 \left(\frac{\sigma_5 - \sigma_4}{\sigma_5 - \sigma_4} \right) R_4 \left(\frac{\lg n - \lg n_4(\sigma_a)}{\lg N_4 - \lg n_4(\sigma_4)} \right), \quad Q_6 = 0, \quad (8) \quad Q_5(n_6) = Q_{th}, \quad (9)$$

при $\sigma_5 \leq \sigma_a$, $\lg n \geq \lg n_6(\sigma_a)$

$$Q_6 = F_6 \left(\frac{\sigma_a - \sigma_5}{\sigma_6 - \sigma_5} \right) R_6 \left(\frac{\lg n - \lg n_4(\sigma_a)}{\lg N_6 - \lg n_4(\sigma_6)} \right), \quad Q_5 = G_5 \left(\frac{\sigma_6 - \sigma_5}{\sigma_6 - \sigma_5} \right) R_5 \left(\frac{\lg n - \lg n_4(\sigma_a)}{\lg N_5 - \lg n_4(\sigma_5)} \right), \quad Q_4 = 0, \quad (10) \quad Q_6(n_7) = Q_{th} \quad (11)$$

В рекуррентной системе (4), (6), (8), (10) последующее уравнение связано с предыдущим через числа циклов $n_{i+1} = n_{i+1}(\sigma_a)$, при которых функция $l_i^* = l_i^*(n)$ достигает предельного значения $l_{f,i}^*$, дефект i -го уровня – предельного состояния, и зарождаются дефекты $(i+1)$ -го уровня. Система материальных функций σ_i , $i = 1, \dots, 6$, входящих в (2) – (11), для (1)

представляется в виде: $\sigma_i = \sigma_i(N_i, \omega) \tilde{\sigma}_i(\alpha_2, \alpha, \eta_i, \hat{\eta}_i)$, где $\sigma_i(N_i, \omega) \equiv \sigma_i(\alpha_2 = 0, N_i, \omega)$,

$$\eta_i = \frac{\sigma_i(N_i, \omega)}{\sigma_i^0(N_i, \omega)}, \quad \hat{\eta}_i = \frac{\sigma_i(N_i, \omega)}{\sigma_i(\alpha_2 = 1, N_i, \omega)}, \quad i = 1, \dots, 6.$$

Предлагается метод идентификации этих функций для конструкционных элементов, $q = 1, \dots, 7$, при одноосном симметричном $\sigma_i = \sigma_i(N_i, \omega, K_{\theta, q}, K_{z, q})$ и пульсирующем $\sigma_i^0 = \sigma_i^0(N_i, \omega, K_{\theta, q}, K_{z, q})$ нагружении и равномерном симметричном нагружении $\sigma_i = \sigma_i(\alpha_2 = 1, N_i, \omega, K_{\theta, q}, K_{z, q})$, которые определяются функциями коэффициентов концентрации напряжений $K_{\theta, q}$ и $K_{z, q}$. На основе анализа экспериментальных данных по двухосному нагружению с различными отношениями амплитуд и известных критериев усталостной прочности функция $\tilde{\sigma}_i = \tilde{\sigma}_i(\alpha_2, \hat{\eta}_i)$ выбирается

в виде: для хрупких материалов $\tilde{\sigma}_i = [1 + \alpha_2(\hat{\eta}_i - 1)]^{-1}$, для пластичных материалов:

$$\tilde{\sigma}_i = [(1 + \alpha_2)(3 - \hat{\eta}_i^2)]^{-1/2}; \text{ зависимость от асимметрии цикла - в виде: } \tilde{\sigma}_i = \left(\frac{1}{\eta_i} - 1\right)|\alpha| + 1 \quad [8].$$

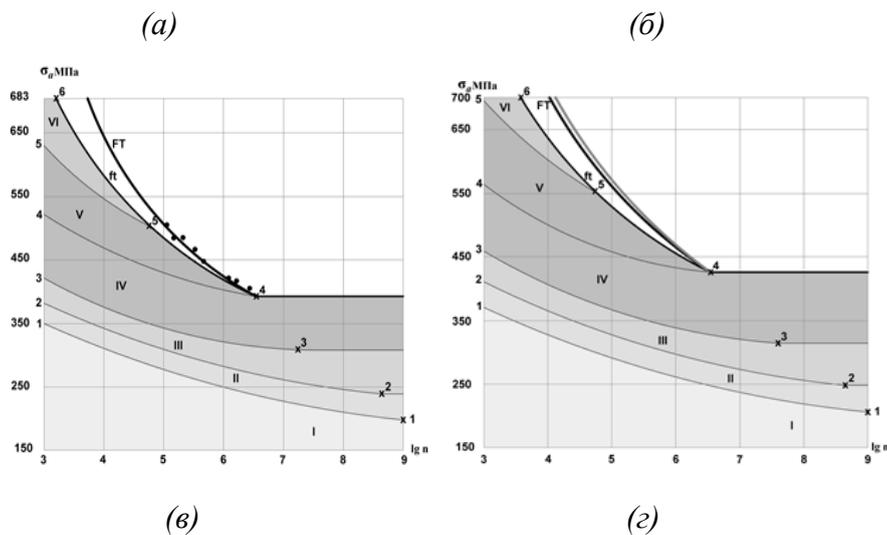
Предлагаемая модель позволяет подбирать вид функций $F_i = F_i(\sigma_a)$ и $R_i = R_i(n)$, $i = 1, \dots, 6$, в выражениях (4) – (11) для конкретных материалов. Рассматриваются функции следующего вида:

$$F_i = \left(\frac{\sigma_a - \sigma_{i-1}}{\sigma_i - \sigma_{i-1}}\right)^{\beta_i}, \quad R_i = \left(\frac{\lg n - \lg n_i(\sigma_a)}{\lg N_i - \lg n_i(\sigma_i)}\right)^{\phi_i}; \quad F_i = \left(\frac{\sigma_a - \sigma_{i-1}}{\sigma_i - \sigma_{i-1}}\right)^{\chi_i}, \quad R_i = \left(\frac{\lg n - \lg n_4(\sigma_a)}{\lg N_i - \lg n_4(\sigma_i)}\right)^{\chi_i}; \quad G_i = \left(\frac{\sigma_{i+1} - \sigma_a}{\sigma_{i+1} - \sigma_i}\right)^{\chi_i},$$

$i = 1, \dots, 4$ $i = 5, 6$ $i = 4, 5$

где $\beta_i = \beta_i(\alpha_2, \omega)$, $\phi_i = \phi_i(\alpha_2, \omega)$, $\chi_i = \chi_i(\alpha_2, \alpha_3, \omega)$ – материальные функции, для нахождения которых необходимо задавать дополнительные базовые характеристики модели.

Проведено численное исследование процессов разрушения при различных параметрах двухосного асимметричного нагружения для представительного класса металлов и сплавов. На рис. 1 представлены результаты расчетов для хрупкой стали 12ХН2А, которые в области $N_f \in [10^5, 10^7]$ циклов хорошо описывают опытные данные по усталостному разрушению [5].



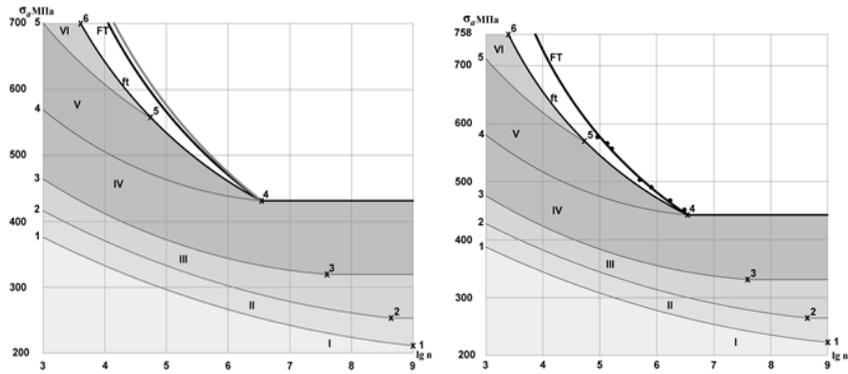


Рис.1 Области I-VI и границы 1-1 – 6-6 развития дефектов, кривые усталости по дефектам мезоуровня ft и полному разрушению FT , кривые усталости по известным критериям прочности и опытные данные для хрупкой стали 12XН2А, $\hat{\eta}_4 = 0.9$:

(а) – $\alpha_2 = 0$, (б) – $\alpha_2 = 0.4$; (в) – $\alpha_2 = 0.6$; (г) – $\alpha_2 = 1$.

Согласно предлагаемому подходу определяется вероятность разрушения (конструкционный риск) $n_{k,q}$ q -ых конструктивных элементов k -го расчетного участка $Q_{k,q} = Q_{k,q}(\tau)$ в виде, являющемся обобщением функции распределения Пуассона [6,7]. Вероятность разрушения $Q_{k,q} = Q_{k,q}(\tau)$ (по первому разрушению) представляется в следующем обобщенном виде:

$$Q_{k,q}(\tau) = \varphi_{k,q}(\tau) e^{1 - \varphi_{k,q}(\tau)}, \quad \varphi_{k,q}(\tau) = \lambda_q n_{k,q} \frac{\tilde{t}}{t_{f,k,q}} \tau, \quad k=1, \dots, K, \quad q=1, \dots, 7, \quad (12)$$

где $t_{f,k,q}$ – срок службы q -го конструктивного элемента k -го расчетного участка, который определяется из уравнений (5), (7), (9), (11), (3) по образованию мезодефектов i -го уровня, $i=4,5,6$, или макротрещины конечной длины в конструктивных элементах соответственно, параметр \tilde{t} – назначаемый нормами проектирования экономически и социально приемлемый срок службы конструкции, λ_q – коэффициент интенсивности потока разрушений q -го элемента, определяемый по статистике разрушений при эксплуатации аналогичных конструкций по достижению соответствующих уровней дефектности.

Вероятность разрушения конструкции $Q = Q(\tau)$ определяются через вероятности разрушения ее участков $Q_{k,q} = Q_{k,q}(\tau)$ следующим образом:

$$Q(\tau) = \prod_{k=1}^K \left(\frac{Q_k(\tau)}{1 - Q_k(\tau)} \right) \prod_{k=1}^K [1 - Q_k(\tau)], \quad Q_k(\tau) = \prod_{q=1}^7 \left(\frac{Q_{k,q}(\tau)}{1 - Q_{k,q}(\tau)} \right) \prod_{q=1}^7 [1 - Q_{k,q}(\tau)], \quad (13)$$

$$\text{или } Q(\tau) = 1 - \prod_{k=1}^K [1 - Q_k(\tau)], \quad Q_k(\tau) = 1 - \prod_{q=1}^7 [1 - Q_{k,q}(\tau)], \quad (14)$$

где функции $Q_{k,q} = Q_{k,q}(\tau)$ определяются согласно (12).

Критерий конструкционной надежности формулируется в виде ($t_{f,k,q} \geq \tilde{t}$):

$$Q(\tau) \leq \tilde{Q}, \quad k = 1, \dots, K, \quad q = 1, \dots, 7 \quad (15)$$

где $Q = Q(\tau)$ – вероятность разрушения конструкции в интервале нагружения $\tau \in [0, t]$, определяемая выражениями (13) или (14) с учетом (2) – (12); \tilde{Q} – ее приемлемое значение.

По предлагаемому методу проведена оценка проектной долговечности различных участков магистральных газопроводов: линейных участков между компрессорными станциями, конструкций установок регенерации газа, конструкций узлов редуцирования газа с магистральных газопроводов на отводы и другие газопроводы, конструкций газоизмерительных станций, установок очистки газа, обвязочных трубопроводов компрессорных станций, технологических трубопроводов нефтеперекачивающих станций [5].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Проблемы прочности, техногенной безопасности и конструкционного материаловедения// под ред. Н.А. Махутова, Ю.Г. Матвиенко, А.Н. Романова. М.: Ленанд. 2018. 720 с.
2. Машиностроение. Энциклопедия. т. IV-3. Надежность машин. Под общ. ред. В.В. Ключева. М.: Машиностроение. 2003. 585 с.
3. Завойчинский Б.И. Долговечность магистральных и технологических трубопроводов (теория, методы расчета, проектирование). М.: Недра, 1992. 271 с.
4. Завойчинская Э.Б., Овчинникова Н.В. К оценке долговечности протяженных конструкций в сложных природно-климатических условиях// в сб. Материалы XXV Межд. симпоз. «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. М.: ООО «ТРП». Т.2. с. 163-171.
5. Завойчинская Э.Б. Усталостное масштабнo-структурное разрушение и долговечность конструкций при пропорциональных процессах нагружения. Автореф. Докт. Диссерт. 2018: М.: ООО "Генезис". 46 с.
6. Завойчинская Э.Б. О теории усталостного разрушения при сложном напряженном состоянии металлов с учетом структурных изменений// Вестник Московск. Ун-та. Сер.1: Математика. Механика. 2019. № 2. с. 29-34.
7. Завойчинская Э.Б. О стохастической теории усталостного масштабнo-структурного разрушения металлов// в сб. «Современные проблемы математики и механики». Материалы межд. конф., посвященной 80-летию академика В. А. Садовниченко. 2019. М.: ООО «МАКС Пресс». с. 694-697.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАТНОГО МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В КОМПОЗИТАХ ФЕРРОМАГНЕТИК – ПЬЕЗОЭЛЕКТРИК THE INSTALLATION FOR THE INVESTIGATION OF THE INVERSE MAGNETOELECTRICAL EFFECT IN FERROMAGNETIC – PIEZOELECTRIC COMPOSITES

Иванушкин М.К., Григорьев Е.С.

Ivanushkin M.K., Grigoryev E.S.

Россия, ВУНЦ ВВС «ВВА», grigoryev_eu@mail.ru

Обратный магнитоэлектрический эффект (МЭЭ) заключается в появлении макроскопической намагниченности M магнитоэлектрика под действием электрического поля E . Для его характеристики используют коэффициент обратного магнитоэлектрического преобразования: $\alpha_V = V/E = V \cdot b/U$, где V – изменение магнитной индукции в ферромагнитном слое композита, E – напряжённость переменного электрического поля, b – толщина пьезоэлектрического слоя композита, U – приложенное к обкладкам композитного образца

переменное напряжение.

Впервые обратный МЭЭ экспериментально наблюдали в кристалле оксида хрома (III) Cr_2O_3 [1, 2]. Исследования обратного МЭЭ проводились вначале в сегнетомагнитных кристаллах, затем – в мультиферроичных композитах.

Механизм обратного МЭЭ эффекта в композите состоит в том, что к электродам композита напряжение U , вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта, вызывает деформацию пьезоэлектрической компоненты, которая вследствие механической связи между пьезоэлектрическими и магнитоэлектрическими компонентами композита передаётся магнитоэлектрической компоненте и приводит в результате обратной магнитоэлектрики к изменению намагниченности M композита.

Измерение обратного МЭЭ может проводиться на установке, блок-схема которой приведена на рис. 1.

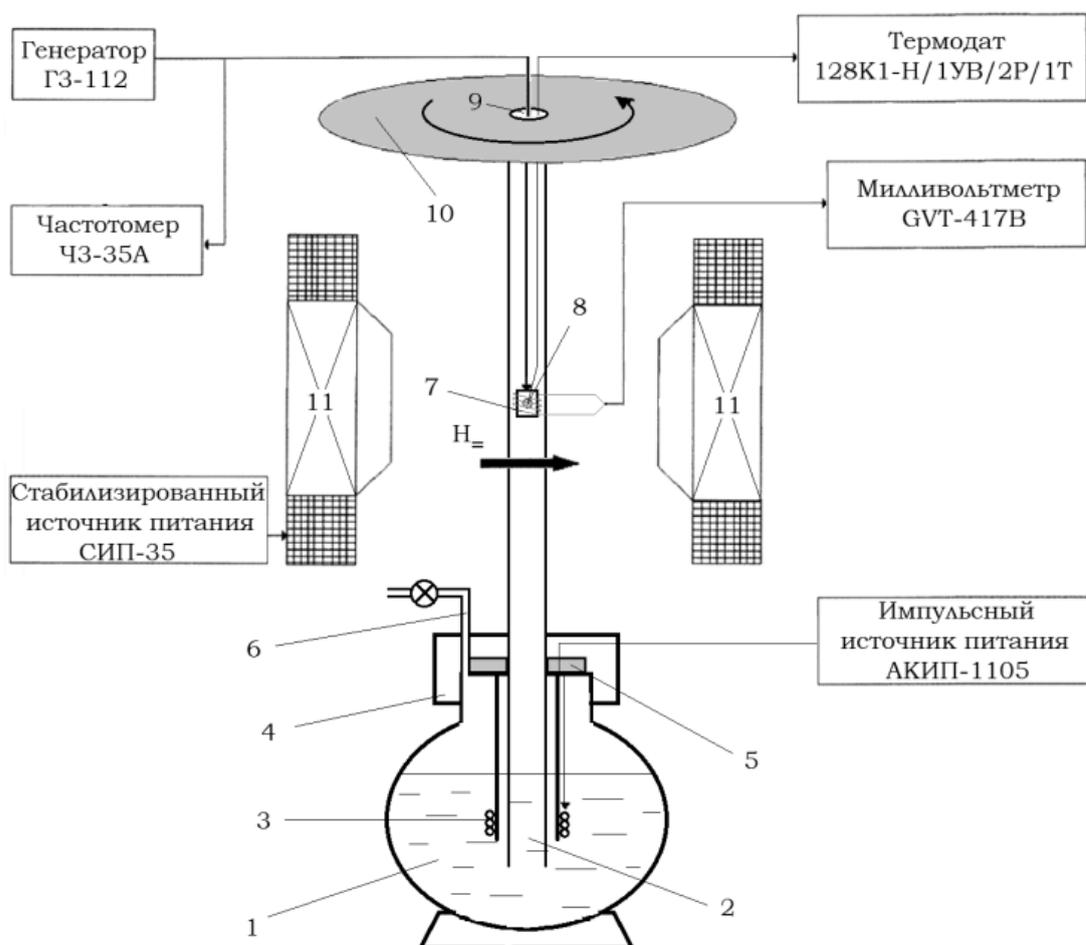


Рис.1 Блок-схема установки для исследования обратного МЭЭ: 1 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 2 – патрубок для подачи азота к образцу; 3 – нагреватель; 4 – герметически уплотняющая крышка; 5 – уплотнение; 6 – патрубок для отвода паров азота; 7 – образец, на который намотаны витки катушки индуктивности; 8 – терморпара; 9 – отверстие для отвода паров азота; 10 – поворотный держатель образца; 11 – электромагнит.

При измерении обратного МЭЭ к образцу прикладывают переменное напряжение U и регистрируют изменение магнитной индукции B образца. К образцу 7, на который была намотана измерительная катушка индуктивности с числом витков 200 и длиной 5 мм, от

генератора ГЗ-112 (для контроля частоты колебаний использовался электронно-счётный частотомер ЧЗ-35А) передавалось переменное электрическое напряжение с целью создать в электрической составляющей композита колебаний, которые через упругую связь передавались магнитной составляющей композита ферромагнетик – пьезоэлектрик. Таким образом, магнитная компонента композитного образца создавала переменное напряжение в катушке индуктивности, для измерения которого использовали милливольтметр GVT-417В. Для создания однородного магнитного поля Н= исследуемый композит помещали между кернами электромагнита 11.

Принцип низкотемпературных измерений обратного МЭЭ композитов ферромагнетик – пьезоэлектрик аналогичен описанному в [3].

Погрешность измерения величины напряжённости магнитного поля не превышала 1 %, а погрешность расчёта коэффициента обратного магнитоэлектрического преобразования составляла $\alpha_B \approx 10^{-7}$ Гс·см/В.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Астров Д.Н., О магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ, 1960, том 38. №. 3. С.984-985.
2. Астров Д.Н., Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома // ЖЭТФ, 1961, том 40. № 4. С.1035-1041.
3. Григорьев Е.С. Установка для исследования магнитоэлектрического эффекта в мультиферроичных композитах // IV междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»: сб. материалов: в 3-х т., том 1 «Наноматериалы и нанотехнологии. Экспериментальные методы исследования материалов и конструкций». М.: ООО «Буки Веди», 2018. С. 624-626.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА, 4,4'- ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА И 1,4-БУТАНДИОЛА STUDY OF FORMATION OF LINEAR POLYURETHANE BASED ON POLYBUTYLENE ADIPATE GLYCOL, 4,4'-DIPHENYLMETHANEDIISOCYANATE AND 1,4-BUTANEDIOL

Горбунова М.А.¹, Имамутдинова А.М.², Лодыгина В.П.¹, Анохин Д.В.¹,
Бадамшина Э.Р.¹

Gorbunova M.A., Imamutdinova A.M., Lodygina V.P., Anokhin D.V., Badamshina E.R.

¹ Россия, Институт проблем химической физики РАН, zav@icp.ac.ru

² Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
imamutdinovaarina@rambler.ru

В настоящее время ведётся подробное исследование свойств и методик синтеза биоразлагаемых и биосовместимых полимеров с эффектом памяти формы (ЭПФ), одним из которых является термопластичный полиуретановый блок-сополимер (ТПУ), состоящий из мягких, способных к кристаллизации полиэфирных блоков, и жестких диол-уретановых фрагментов. Такие полимеры используются в медицине для систем с контролируемым введением лекарственных веществ, изготовления протезов, имплантов, а также распространено применение в изготовлении текстильных изделий и деталей для автомобилей и самолетов [1]. Широкий спектр применения материалов на основе ТПУ связан с особенностями строения таких полимеров, возможностью варьирования их механических

свойств путём изменения соотношения реагентов при проведении синтеза [2]. В связи с этим необходимо анализировать процесс синтеза с использованием различных методов исследования с целью получения полимеров с оптимальными свойствами.

В настоящей работе исследован процесс формирования линейного полиуретана на основе гидроксилсодержащего полибутиленгликольадипината (ПБА), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и удлинителя цепи 1,4-бутандиола (БД), как модельной реакции, протекающей при синтезе ТПУ с ЭПФ. Для проведения синтеза важно знать точное содержание функциональных групп в исходных реагентах. С применением разработанного ранее изоцианатного метода [3] определено содержание гидроксильных групп ПБА которое составляет 1,9%.

Широкое применение в анализе синтеза получил метод ИК-спектроскопии. На рис. 1а б представлены ИК-спектры исходного ПБА и МДИ. На ИК-спектре ПБА (рис. 1а) наблюдаются характерные полосы поглощения свободных гидроксильных групп ОН ($3670-3580\text{ см}^{-1}$), а также полосы, характерные для колебаний $-\text{CH}_2-$, что подтверждает строение олигомера и наличие в них групп, характерных для полиэфиров. Следует обратить внимание на полосу поглощения в области карбонильной групп $\text{C}=\text{O}$ при 1700 см^{-1} и малоинтенсивную полосу, соответствующую колебаниям групп CH_2- , характерных для ПБА. На ИК-спектре МДИ (рис. 1б) наблюдаются характерные для изоцианатов полосы в области поглощения валентных колебаний NCO -групп при 2270 см^{-1} , также видна характерная полоса поглощения 1511 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ароматического кольца, что подтверждает наличие в изоцианате МДИ группы C_6H_5- . Таким образом, из рис. 1а б можно сделать вывод, что ИК спектры не противоречат предложенным структурам.

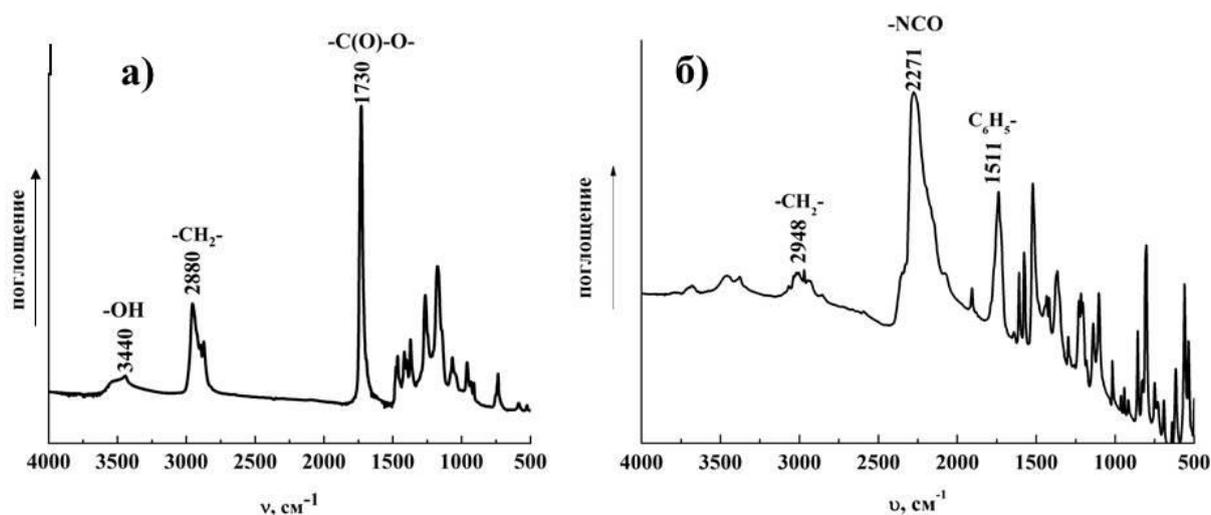


Рис.1 ИК-спектр ПБА (а) и МДИ (б), снятые в плёнке из раствора метиленхлорида.

Для исследования кинетики реакции уретанообразования были определены коэффициенты молярной экстинкции МДИ в растворе метиленхлорида. Для этого был снят ИК-спектр растворов МДИ различных концентраций (рис. 2а), после чего была построена калибровочная зависимость оптической плотности аналитической полосы от концентрации изоцианатных групп (рис. 2б). В результате было рассчитано значение коэффициента молярной экстинкции для МДИ, которое составляет величину 872 л/г-экв см .

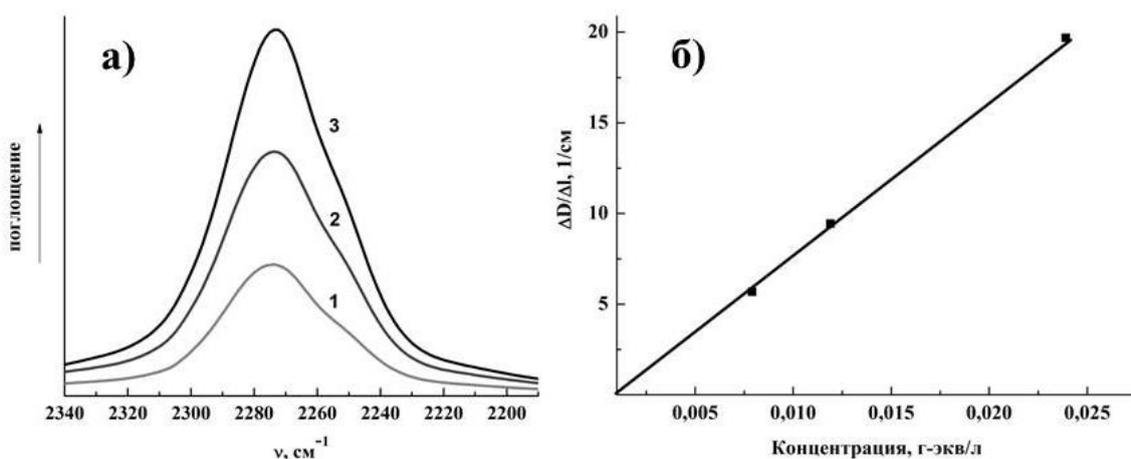


Рис.2 ИК-спектры растворов МДИ в метиленхлориде при 0,006 (1), 0,015 (2), 0,029 (3) г-экв/л в области поглощения NCO-групп, $\Delta l=0.078$ мм (а) и типичная калибровочная зависимость.

Используя полученный коэффициент молярной экстинкции, было проведено исследование кинетики каталитической реакции первой стадии синтеза – макродиизоцианата - ПБА с МДИ в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова при соотношении NCO/OH = 2. Установлено, что каталитическая реакция практически завершилась через 60 минут. Конверсия OH-групп составляет 98%. По полученным результатам оценена кинетическая константа уретанообразования, рассчитанная по формуле (1), которая составляет величину $k=1,09 \cdot 10^{-3}$ л/г-экв·с.

$$\ln(0.43 + [\text{OH}]) / (2[\text{OH}]) = k \Delta t \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции, л/г-экв с

Δt – изменение времени протекания реакции, с

$[\text{OH}]$ – текущая концентрация гидроксильных групп ПБА в процессе реакции, г-экв/л

Расчет численным методом по программе Kinet [3] подтвердил справедливость этого значения для кинетической константы и позволил определить структурный состав полученного преполимера.

После полного исчерпания OH-групп ПБА к преполимеру был добавлен удлинитель цепи 1,4-бутандиол при стехиометрическом соотношении реагирующих групп (NCO/OH= 1).

ИК-спектр полученного полимера представлен на рис. 3. Как можно видеть из ИК-спектра, наблюдается исчезновение полосы поглощения, соответствующей валентному колебанию NCO-группы МДИ в области 2270 cm^{-1} и появление пиков в области поглощения водородно-связанным NH-группам при 3420 cm^{-1} , свободным NH-группам уретана при 3400 cm^{-1} и полос поглощения при 1780 cm^{-1} , соответствующих свободной группе $-\text{C}=\text{O}$, характеризующих образование уретановых связей.

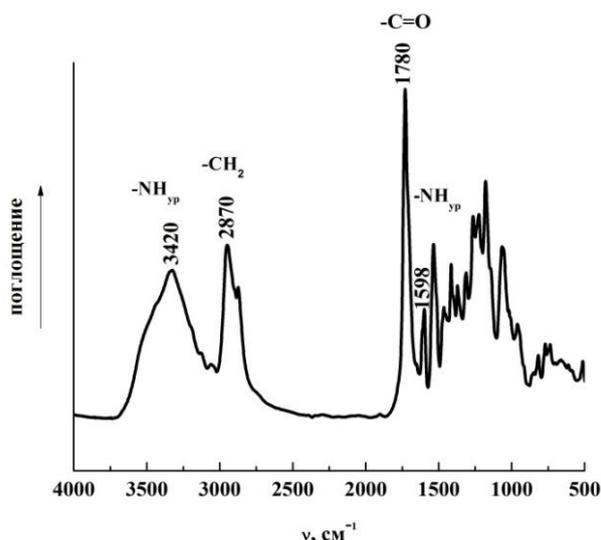


Рис.3 ИК-спектр полиуретана.

Таким образом, в настоящей работе исследован процесс формирования линейного полиуретана на основе ПБА, МДИ и 1,4-БД. Полученные результаты лягут в основу синтеза термопластичных полиуретанов с ЭПФ.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 01201361836. Также авторы благодарят РФФИ № 19-351 за финансовую поддержку.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Thakur, S., & Hu, J. (2017). Polyurethane: A Shape Memory Polymer (SMP). Aspects of Polyurethanes.
2. Kang, S. M., Lee, S. J., & Kim, B. K. (2012). Shape memory polyurethane foams. Express Polymer Letters, 6(1), 63–69.
3. Абраменков А.В., Агеев Е.П., Атякшева Л.Ф. и др., под ред. Лунина В.В. и Агеева Е.П. «Практикум по физической химии: Кинетика и катализ. Электрохимия». М.: Изд. центр «Академия», 2012. Раздел I.8, «Математическое моделирование кинетики сложных реакций», с. 70-102.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ КРАСИТЕЛЯ С СИНТЕТИЧЕСКИМ СОРБЕНТОМ INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE SORPTION OF THE DYE WITH THE SYNTHETIC SORBENT

Исмаилова П.И.¹, Балакишиева Г.Б.², Мамедов А.Х.^{1,2}
Ismayilova P. I., Balakishiyeva G. B., Mammadov A. X.

¹ *Азербайджан, Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, parvinka134@gmail.com*

² *Азербайджан, Бакинский Государственный Университет, alimammadov999@gmail.com*

В настоящее время в текстильной и в других отраслях промышленности широко используются синтетические красители. Эти вещества устойчивы к воздействию различных факторов и наносят серьезный вред живым организмам. Поэтому их очищение из сточных вод считается важным процессом.

Родамины – это семейство близких химических веществ, флуороновых красителей. Характерные представителями являются Родамин 6Ж и Родамин В. Родаминовые красители в целом токсичны и растворимы в воде, метаноле и этаноле. Родамин 6Ж может вызывать раздражение кожи, глаз и дыхательных путей, а также хронический бронхит, гастрит, заболевания печени и желчного пузыря, изменения нервной системы и крови.

Была изучена сорбция красителя родамин 6Ж с синтетическим сорбентом. В качестве сорбента использовали малеиновый ангидрид – стирол – октен – 1 сшитой с глицерином. Исследовано влияние массы сорбента и времени контакта на степень сорбции красителя.

Исследование влияния массы сорбента на степень сорбции водного раствора красителя родамина 6Ж была проведена следующим образом: приготавливаем водный раствор красителя с концентрацией 200 мг/л; сорбент берется в различных массах и помещаем в стаканчики, далее добавляем 40 мл водного раствора красителя. Исследование провели при температуре 20°C и при 20 минут. Далее с помощью инсулинового шприца из раствора красителя с сорбентом берем 1 мл и добавляем в 25 мл мерную колбу, и разбавляем буферным раствором pH=6. С помощью спектрофотометра была измерена оптическая плотность раствора красителя (при $\lambda=527$ нм) и на основе полученных данных определили степень сорбции красителя. Таким образом, при изменении массы сорбента с 0,02 г до 0,1 г степень сорбции увеличивается с 1,5% до 8% (рисунок 1). Как видно из графика, стабилизация процесса наступает, когда масса сорбента составляет 0,08 грамма.

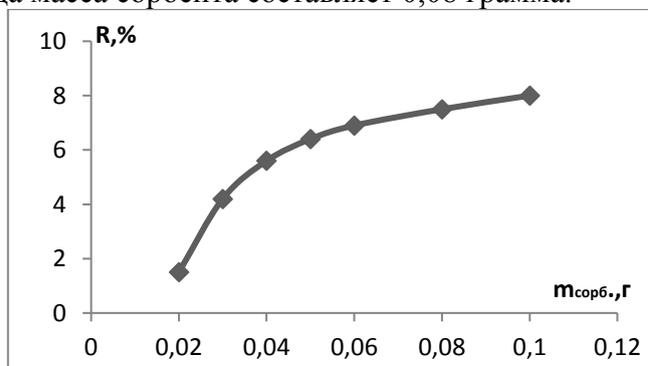


Рис.1 Зависимость степени сорбции от массы сорбента.

Влияние времени контакта на степень сорбции также была исследовано с использованием раствора красителя с начальной концентрацией 200 мг/л при pH=6 ($m_{\text{сорб.}}=0,08$ г, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\lambda=527$ нм). Методика проведения исследования идентична с вышележающим, однако время проведения сорбции меняем в нужном нам интервале. При увеличении времени контакта от 10 до 90 минут степень сорбции увеличивается от 2,3% до 7% и остается стабильной в течение следующего периода (рисунок 2).

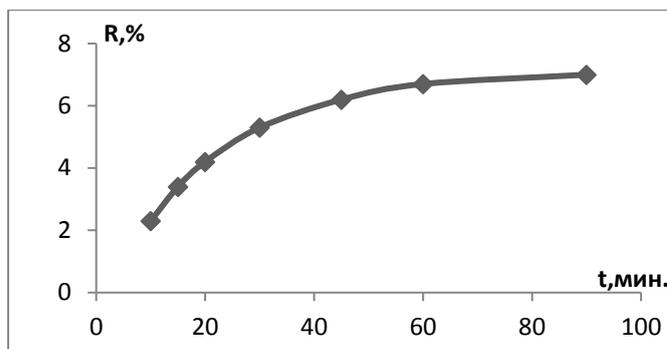


Рис.2 Зависимость степени сорбции от времени контакта.

В проведенных нами экспериментах изменяя каждый из вышеуказанных факторов в отдельности мы определили степень сорбции и сорбционную емкость, и основываясь на результатах построили график зависимости степени сорбции от каждого фактора. Мы пришли к выводу, что для получения максимального результата процесса сорбции были определены оптимальные условия работы.

Сорбция красителя Родамина 6Ж с синтетическим сорбентом малеиновый ангидрид-стирол-октен-1, сшитого с глицерином были разработаны моделями Ленгмюра и Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра выглядит следующим образом:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{KL}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Согласно уравнению, устанавливается линейная зависимость $C_e/q_e = f(C_e)$ (рис. 3) и по этой зависимости рассчитываются параметры изотермы Ленгмюра.

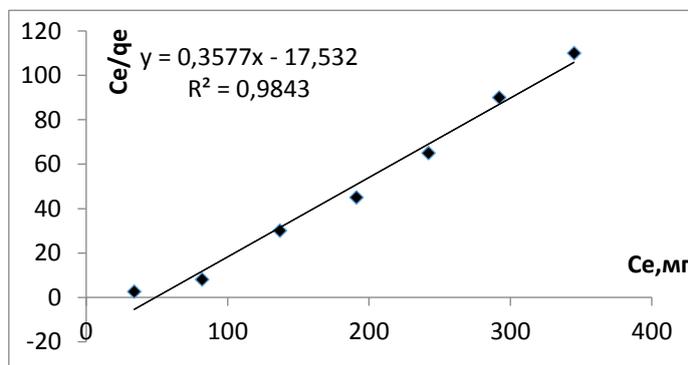


Рис.3 Графическая зависимость $C_e/q_e=f(C_e)$

Экспериментальные результаты сорбции водного раствора родамина 6Ж с сорбентом были разработаны также в координатах уравнения Фрейндлиха.

Уравнения Фрейндлиха такова:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Согласно уравнению Фрейндлиха, был построен график зависимости $\log q_e=f(\log C_e)$ (рис. 4) и по графику рассчитаны параметры изотермы Фрейндлиха.

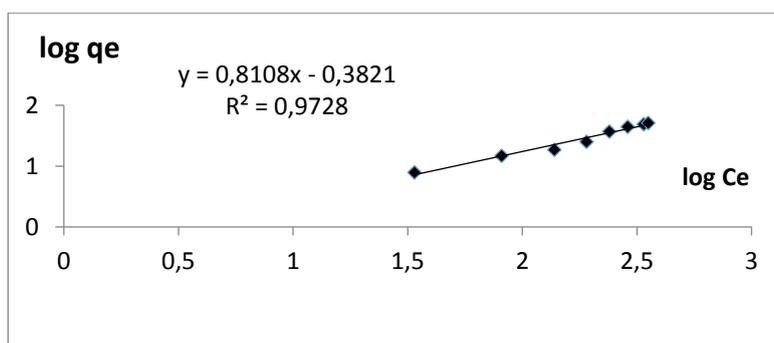


Рис.4 График зависимости $\log q_e = f(\log C_e)$.

На основе графиков вычислены значения параметров изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха, которые даны в следующей таблице.

Таблица 1. Значения параметров, полученных из изотермов сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха.

Константы Ленгмюра			Константы Фрейндлиха		
$q_{\max}, \text{М}$ г/г	$K_L, \text{л/}$ моль	R^2	K_F	$1/n$	R^2
2.80	0.16	0.98	2.4	0.81	0.97

Если сравнить коэффициенты корреляции (R^2), то можно увидеть, что процесс сорбции протекает по модели Ленгмюра, т.е. на гомогенной поверхности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Буракаева, А.Д. Роль микроорганизмов в очистке сточных вод от тяжелых металлов / А.Д. Буракаева, А.М. Русанов, В.П. Лантух. – Оренбург: ОГУ, 1999. –53с.
2. Panda H. Modern Technology of Textile Dyes and Pigments. Delhi: Nat. Ins. Ind. Res, 2004, 740 р.
3. Sabnis R.W. Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications. Hoboken, NJ: Wiley-Blackwell, 2010, 544 р.

ПРИМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГРАДИЕНТНЫМ СТРОЕНИЕМ APPLICATION OF OPTICAL METHODS IN TESTS OF NEW MATERIALS WITH GRADIENT STRUCTURE

Каманцев И.С.¹, Друкаренко Н.А.¹, Кузнецов А.В.¹, Степанов С.И.², Чесноков М.А.³
Kamantsev I.S., Drukarenko N.A., Kuznetsov A.V., Stepanov S.I., Chesnokov M.A.

¹Россия, ФГБУН Институт машиноведения УрО РАН, ks@imach.uran.ru

²Россия, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
s.i.stepanov@urfu.ru

³Россия, ОАО «Уралтурбо», evraz@e1.ru

В настоящее время нахождение предвестников разрушения элементов конструкций, а также контроль уже имеющихся очагов разрушения в условиях многоциклового усталостного нагружения является актуальной, до конца не решенной задачей. Среди существующих способов наблюдения за процессом разрушения, таких как использование контактных средств

измерения (тензодатчиков, фольг, пьезоэлементов) и бесконтактных на основе замеров магнитных и тепловых свойств, отдельного внимания заслуживают оптические методы. Одним из наиболее распространенных и широко используемых оптических методов контроля является метод корреляции цифровых изображений – Digital Image Correlation (DIC) [1]. В тоже время на сегодняшний день все большее применение находят испытания не стандартных образцов, а элементов конструкций, состоящих, в том числе, из материалов нового поколения (например композиты или изделия, полученные аддитивными технологиями). Однако использование DIC при анализе кинетики разрушения материалов, обладающих сложной геометрией, в условиях высокочастотного усталостного нагружения, затруднено из-за малой глубины резкости, что обусловлено широким полем зрения, сравнительно малой чувствительностью и особенностями реализации алгоритма построения диаграмм распределения деформаций, что не позволяет контролировать объект при воздействии малых нагрузок. Указанных недостатков лишены методы электронной спекл-интерферометрии и голографической интерферометрии, с успехом применяемые в неразрушающем контроле материалов и изделий для выявления дефектов, которые невозможно обнаружить при визуальном рассмотрении [2].

Голографическая интерферометрия позволяет решать многие задачи, такие как обнаружение дефектов, анализ деформаций, контроль формы объекта и т.д. В основе разнообразных методов голографической интерферометрии лежит принцип сравнения двух волновых фронтов, причем один из них или оба записывают и восстанавливают голографическим методом [3]. Спекл-интерферометрия, также как и голографическая интерферометрия, позволяет измерять смещения (статические и динамические) и исследовать форму оптически грубой поверхности с чувствительностью порядка длины волны света. А с применением вычислительной техники снятие и обработка изображений больше не занимает много времени, что позволяет в значительной степени расширить область применения этого метода. Кроме этого когерентные методы используют малый размер диафрагмы, позволяющие повысить глубину резкости, что особенно важно при исследовании объектов со сложным строением.

В рамках настоящей работы представлены результаты изучения кинетики роста усталостной трещины, эволюции размера и формы зоны пластических деформаций в процессе ее зарождения и распространения с применением методики, основанной на регистрации изменений спекловых изображений поверхности исследуемых объектов – лазерная динамическая спекл-интерферометрия, успешно использованная ранее для изучения процессов пластической деформации и разрушения металлов при их растяжении в условиях квазистатического нагружения [4][5]

В качестве объектов исследования выбраны металлические изделия, обладающие выраженным градиентом в строении либо распределении свойств по сечению – направляющая лопатка газотурбинного двигателя, титановый сплав Ti-6Al-4V с ячеистым строением, полученный на 3D принтере (EOS 280) и слоистый металлический композиционный материал, состоящий из чередующихся слоев низкоуглеродистых сталей 09Г2С и ЭП678. Спекловые изображения поверхности исследуемых объектов и распределения коэффициентов корреляции их фрагментов, зарегистрированные непосредственно в ходе циклического нагружения, представлены на рис. 1 - 3.

Усталостное нагружение выполнялось на высокочастотной испытательной машине резонансного типа MIKROTRON RUMUL по схемам трехточечного изгиба (слоистый композит), консольного изгиба (лопатка ГТД) и одноосного сжатия-сжатия (титановый сплав Ti-6Al-4V). Частота нагружения варьировалась от 70 до 110 Гц.

Изучение особенностей разрушения и локализации области зарождения усталостной трещины, эволюции размера и формы зоны пластических деформаций в процессе ее зарождения и распространения, производилось с использованием методики лазерной

динамической спекл-интерферометрии. В ее основе лежит нахождение корреляции двух кадров спекловых изображений, зарегистрированных на разных стадиях циклического нагружения. Регистрация изображений объекта производилась с использованием оптической установки состоящей из лазерного модуля с длиной волны 650 нм, мощностью 40 мВт, и USB видеокамеры ВИДЕОСКАН-415М [6].

Одним из достоинств методики является возможность работы в режиме реального времени, благодаря чему возможно получать картины усреднения спеклов по временному диапазону кратному времени экспозиции камеры. Для каждого вида нагружения были подобраны оптимальные условия фиксации изображений и параметры построения корреляционных картин (шаг между сравниваемыми изображениями, минимальные и максимальные величины коэффициента корреляции, размер ячеек, на которые разбивается изображение при расчетах). Все вычисления построены на современном программно-аппаратном комплексе, позволяющему сопоставлять информацию с данными, полученными непосредственно с испытательной машины [7].

По результатам усталостных испытаний направляющих лопаток газотурбинных двигателей из титанового сплава ВТ3-1 показано, что метод динамической спекл-интерферометрии позволяет однозначно регистрировать начальную стадию формирования очага усталостного разрушения на переломе лопатки вблизи галтели (рис. 1, б), что было также подтверждено изменением резонансной частоты нагружения. Последующее нагружение привело к росту усталостной трещины и по достижению 5×10^6 циклов длина усталостной трещины составила 2 мм. По результатам обработки спекловых изображений установлена траектория роста усталостной трещины, а также форма и размер локализованной зоны пластической деформации в ее вершине.

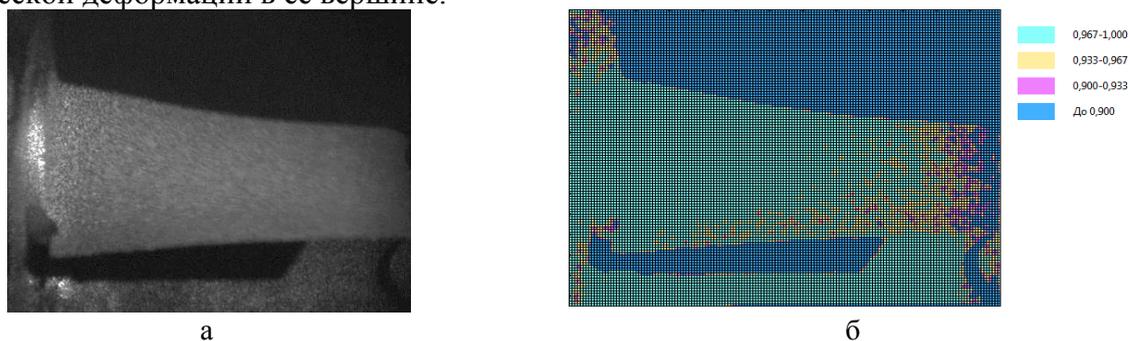


Рис.1 Типичная картина спеклов (а) и распределение коэффициентов корреляции фрагментов спекловых изображений (б) лопатки газотурбинного двигателя.

Образцы из титанового сплава с ячеистым строением, то есть с периодическим расположением пор заданной геометрии, полученные послойным сплавлением порошка, обладают перепадом относительной высоты поверхности до 2 мм. Кроме этого сложное геометрическое строение дополняется особенностями получения, которые могут вызывать анизотропию свойств материала, а следовательно разрушение может происходить хаотично на различных участках, что существенно затрудняет анализ кинетики разрушения. По результатам проведенных испытаний показана принципиальная возможность обработки изображений подобного класса объектов в условиях циклического нагружения и выполнен подбор параметров настройки программы для обработки спекловых изображений (Рис. 2).

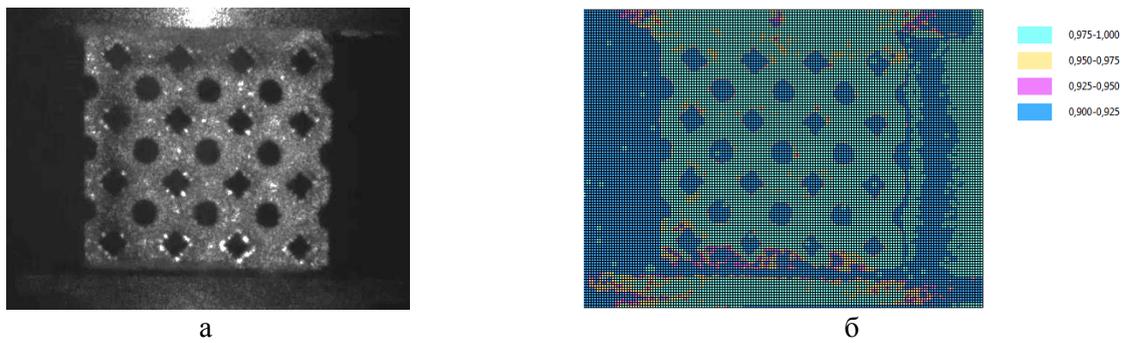


Рис.2 Типичная картина спеклов (а) и распределение коэффициентов корреляции фрагментов спекловых изображений (б) образца из титанового сплава Ti-6Al-4V.

На примере слоистого металлического композиционного материала системы сталь-сталь выявлены особенности прохождения усталостной трещиной границы соединения слоев и проанализированы доминирующие механизмы торможения ее вершины [8].

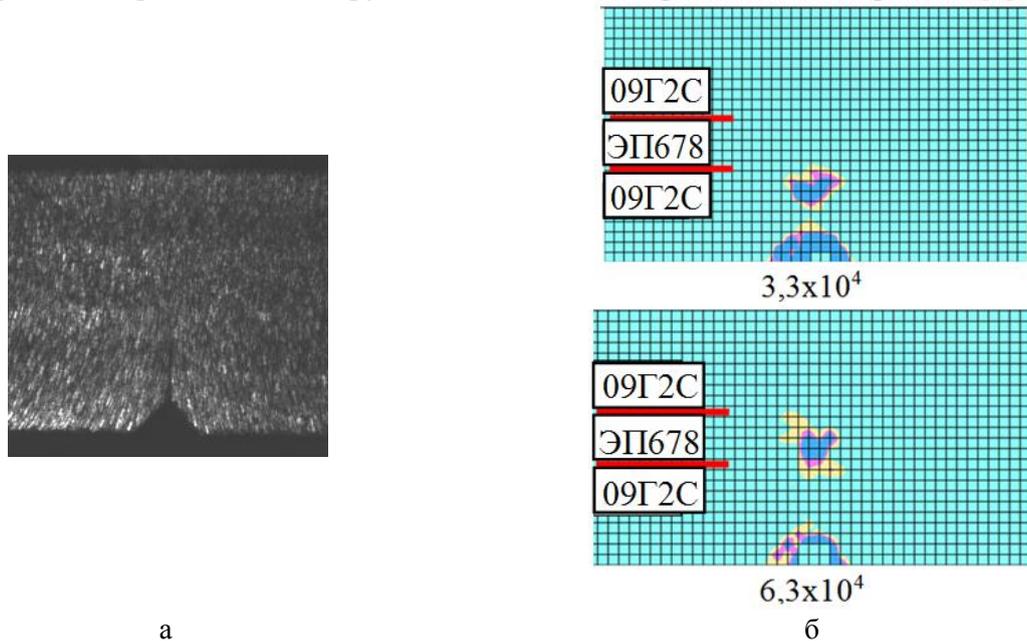


Рис.3 Типичная картина спеклов (а) и распределение коэффициентов корреляции фрагментов спекловых изображений (б) образца из слоистого композита системы «сталь-сталь».

Таким образом, на примере усталостных испытаний различного класса объектов исследования, обладающих градиентным строением, показаны возможности применения методики лазерной динамической спекл-интерферометрии для контроля процессов разрушения. Следует особо подчеркнуть, что разработанная спекл-интерферометрическая методика позволяет определять *in situ* такой важный, с позиций механики разрушения, параметр, как размер зоны локализованной пластической деформации в вершине трещины. Этот параметр однозначно связан с характеризующим способностью материала к сопротивлению хрупкому разрушению коэффициентом интенсивности напряжений в окрестности очага разрушения. Причем, поскольку коэффициент интенсивности напряжений инвариантен к геометрии контролируемого объекта, то его величину, определенную на стандартных образцах, можно использовать и для оценки уровня накопленной поврежденности элементов конструкций из тех же материалов, что и стандартные образцы. Отличительной особенностью является возможность практического применения на высокочастотных машинах как экспериментального бесконтактного метода регистрации

изменений происходящих на поверхности исследуемых объектов со сложным строением.

Предложенная методика может быть использована как индикатор, характеризующий необратимые процессы при усталостном разрушении, так и для анализа кинетики роста усталостной трещины. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности надежной регистрации стадий начала формирования очага усталостного разрушения и распространения трещины в ходе циклического нагружения. Регистрация различных стадий усталостной деградации материала является принципиально важным для определения границ применимости подходов механики поврежденности и механики разрушения, которые используются при оценке долговечности объектов.

Авторы выражают благодарность Владимирову А.П. за помощь в подготовке материала публикации.

Работы выполнены с использованием оборудования ЦКП «Пластометрия» при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №18-38-00339_мол_а в части исследования поведения слоистых материалов при циклическом нагружении и государственного задания тема № АААА-А18-118020790148-1 в части создания методов обнаружения зон предразрушения в металлических композиционных материалах и элементах конструкций.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Экспериментальные исследования свойств материалов при сложных термомеханических воздействиях / под ред. В.Э. Вильдемана. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 204 с. – ISBN 978-5-9221-1374-8
2. Разумовский И.А., Интерференционно-оптические методы механики деформируемого твердого тела: учеб. пособие. – Москва: изд-во Мгту им. Н.Э. Баумана, 2007. – 240 с.
3. Вест Ч., Голографическая интерферометрия. – М.: Мир. 1982. – 504 с.
4. Владимиров А.П., Динамическая спекл – интерферометрия деформируемых объектов. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.-241с.
5. Vladimirov A.P., Dynamic speckle interferometry of microscopic and macroscopic processes in deformable media [electronic resource] // Diagnostics, resource and mechanics of materials and structures. – 2015. – iss. 6. – pp. 27-57. – doi: 10.17804/2410-9908.2015.6.027-057. – url: http://dream-journal.org/issues/2015-6/2015-6_37.html (accessed: 20.07.2018).
6. Vladimirov A.P., Kamantsev I.S., Veselova V.E., Gorkunov E.S., Gladkovskii S.V., Use of dynamic speckle interferometry for contactless diagnostics of fatigue crack initiation and determining its growth rate // Technical physics, 2016. – vol. 61. – No. 4. – pp.563-568.
7. Каманцев И.С., Владимиров А.П., Друкаренко Н.А., Программа обработки изображений для динамической спекл-интерферометрии // Свидетельство о государственной регистрации ПрЭВМ №2017613195 от 13.03.2017/
8. Каманцев И.С., Кузнецов А.В., Друкаренко Н.А., Особенности распространения усталостных трещин в слоистых металлических композиционных материалах // XXX Международная инновационно-ориентированная конференция молодых ученых и студентов (МИКМУС - 2018): сборник трудов конференции. М: изд-во имаш ран, 2019 – с. 94-97.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ THE STUDY OF THE DESTRUCTION PROCESS OF AUSTENITIC STEEL AT DIFFERENT TEMPERATURES THE PLASTIC DEFORMATION

Клюшников В.А.¹
Klyushnikov V.A.

Известно, что в нержавеющих сталях, содержащих метастабильный аустенит, при силовом нагружении кроме процесса накопления микроповреждений происходят фазовые изменения [1, 2]. В основном, эти изменения заключаются в формировании из парамагнитной фазы аустенита магнитной фазы α' -мартенсита. Характерной и важной особенностью мартенсита является его высокое сопротивление пластической деформации. Интенсивность мартенситного превращения влияет как на деформационное упрочнение, так и на скорость зарождения микроскопических усталостных трещин.

На величину объёмной доли α' -мартенсита влияет напряженно-деформированное состояние материала [3-5], скорость [6-8] и температура [9-11] деформирования. Также сильное влияние оказывает химический состав и энергия дефектов упаковки [12, 13].

Отличие модулей упругости выделившейся фазы мартенсита от модулей аустенитной матрицы приводит к изменению упругих и акустических характеристик всего материала. Необходимо также учитывать, что выделяемые частицы мартенсита являются концентраторами напряжения.

Таким образом, определяющее влияние на упругие и электромагнитные свойства материала при пластическом деформировании оказывают образование фазы α' -мартенсита и накопление повреждений.

Влияние поврежденности материала на модуль объёмного сжатия K и модуль сдвига μ можно выразить следующим образом:

$$K = K_0 + k_1\psi, \mu = \mu_0 + k_2\psi \quad (1)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты, ψ – структурная поврежденность, связанная с разуплотнением материала, $\psi = (\rho_0 - \rho)/\rho_0$, ρ_0 и ρ – плотности материала до и после образования микродефектов; K_0 и μ_0 – начальные значения модуля объёмного сжатия и модуля сдвига соответственно

Изменение модулей упругости всего материала вследствие выделения другой фазы возможно учесть, используя различные приближения. Например, определение модулей материала, состоящих из изотропных фаз, проводится с помощью приближений Фойгта и Рейсса:

$$M_C = \sum_{i=1}^N M_i v_i \quad (2)$$

$$\frac{1}{M_C} = \sum_{i=1}^N \frac{v_i}{M_i} \quad (3)$$

где M_C – модули упругости всего материала, M_i и v_i – модули упругости и объёмное содержание i -ой фазы соответственно, N – количество фаз.

Усреднения Фойгта и Рейсса строго оценивают верхнюю и нижнюю границу упругих модулей для многофазных материалов.

Модули упругости связаны со скоростями распространения сдвиговых V_τ и продольных V_l упругих волн в материале:

$$V_\tau = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}, \quad V_l = \sqrt{\frac{E}{\rho} \frac{1-\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (4)$$

где ρ – плотность материала, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона.

На скорость волн оказывает влияние, как накопление поврежденности, так и изменение упругих модулей всего материала вследствие выделения фазы с другими модулями.

Ранее проведенные исследования показали [9-11], что чем больше температура пластического деформирования, тем меньше выделяется фазы мартенсита. В этом случае, на скорость упругих волн большее влияние оказывает поврежденность, которая накапливается в исходной фазе аустенита.

Исследование влияния температуры изотермического пластического деформирования аустенитной стали AISI 321 на интенсивность изменения акустических свойств и образования фазы α' -мартенсита проводилось ультразвуковым и вихретоковым методами.

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы, форма и размеры которых показаны на рис. 1. На каждом образце были вырезаны плоско параллельные площадки для проведения ультразвуковых и вихретоковых измерений. Одноосное растяжение проводилось поэтапно. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин, скорость деформации - $7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. До испытаний и после каждого этапа выполняли ультразвуковые исследования и исследование изменения магнитных характеристик, связанного с образованием магнитной фазы α' -мартенсита. Температура нагружения была 20°C, 40°C и 60°C.

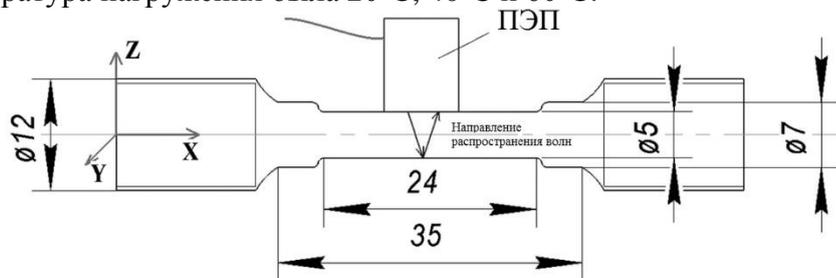


Рис.1 Форма и размеры исследуемых образцов.

Для измерения акустических характеристик применялся эхо-импульсный метод. Для возбуждения сдвиговых упругих волн использовались широкополосные пьезоэлектрические преобразователи (ПЭП) V156 фирмы Olympus. Центральная частота составляет 5 МГц, диаметр рабочей пластины 6 мм. Объемные сдвиговые волны распространяются вдоль оси Z (рис. 1), их поляризация может быть направлена как вдоль оси нагружения X, так и поперёк - вдоль оси Y. Использовалось длинноволновое приближение. Рабочая часть образца разбивалась на несколько зон. В каждой зоне регистрировалась амплитудно-временная диаграмма акустических сигналов. В результате обработки данных были получены времена распространения поперечных упругих волн, а затем рассчитаны скорости распространения, ошибка составила около 3 нс и 5 м/с соответственно. Для использования скорости распространения упругих волн есть несколько причин. Их изменение связано в связи с накоплением микродефектов в виде микропор, микротрещин, из-за изменения в дислокационной структуре, из-за изменения кристаллографической текстуры, образования фазы мартенсита и др. Более подробное описание ультразвуковых измерений приведено в [14].

При наличии анизотропии материала скорость сдвиговых волн V_y , поляризованных вдоль оси Y, не равна скорости волн V_x , поляризованных вдоль оси X. В таком случае для описания анизотропии упругих свойств поликристаллических материалов с кубической решеткой используется следующая комбинация скоростей [15]:

$$A = \frac{V_x - V_y}{V_x + V_y}, \quad (5)$$

В катаных сталях анизотропия упругих свойств связана с текстурой [15].

Исследование изменения магнитных характеристик, связанное с образованием α' -мартенсита, проводилось с помощью многофункционального вихретокового прибора «МВП - 2М» производства SPC Ltd. Прибор был откалиброван на образцах с известным содержанием феррита с точностью ± 0.05 (1+ показания прибора (%)). Его показания коррелируют с объемной долей фазы α' -мартенсита.

В результате изотермического пластического деформирования при различных температурах были получены зависимости напряжения от величины пластической деформации ϵ стали AISI321, рис. 2а.

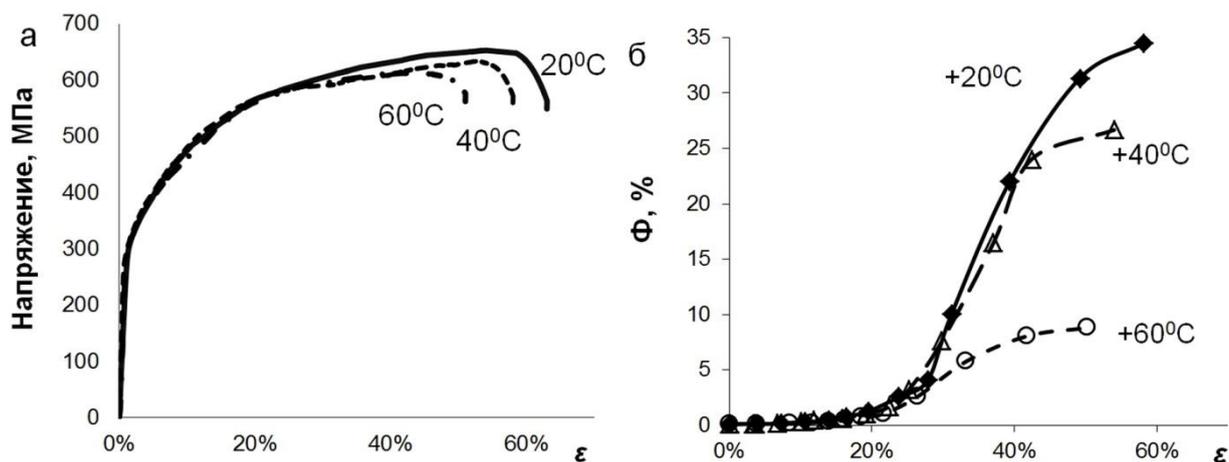


Рис.2 Температурные зависимости кривых напряжения-деформация для стали AISI 321 (а) и зависимость магнитной фазы от величины ϵ (б).

Получено, что с увеличением температуры испытания уменьшился предел прочности и возросло максимальное удлинение.

На рис. 2б показана зависимость объёмная доля магнитной фазы от величины пластической деформации. Объёмная доля на ранних стадиях нагружения увеличивается незначительно. Однако при достижении деформации значения примерно 25% наблюдается значительное увеличение объёмной доли фазы мартенсита. Стоит отметить, что при деформировании при температуре 60°C интенсивность выделения фазы мартенсита, не столь велика как при других температурах

Зависимости скоростей распространения упругих волн V_x и V_y от пластической деформации ϵ при различной температуре испытания представлены на рис.3. Изменение скоростей V_x носит монотонный характер, тогда как скорости V_y изменяются немонотонно. По всей видимости, с увеличением деформации модули упругости и плотность материала изменяются таким образом, что на начальном этапе деформирования их соотношения, определяющее скорости упругих волн, уменьшаются. Однако при достижении того же значения деформации (как и на рис.2б) скорость V_x увеличивается, что, по-видимому, связано с накоплением объёмной доли мартенсита и его расположением в материале.

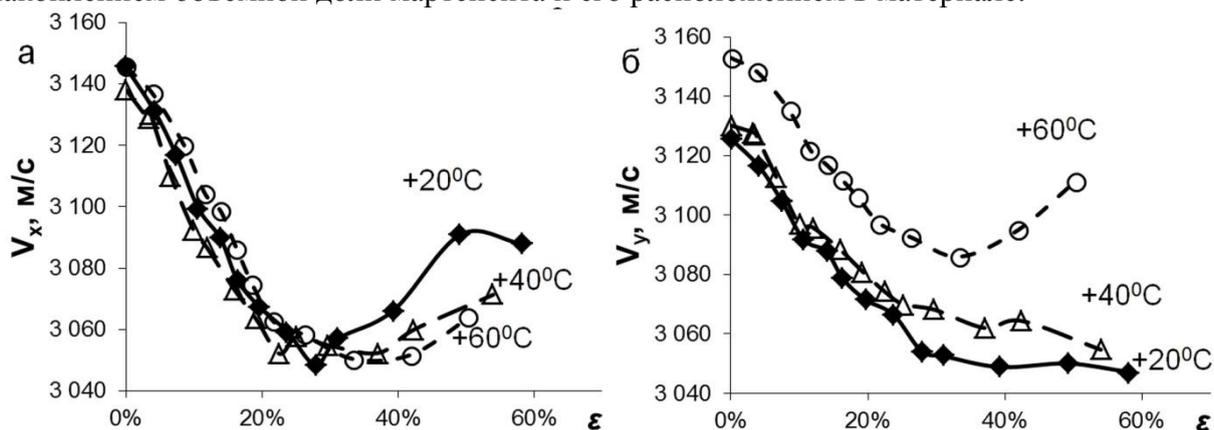


Рис.3 Зависимости скорости V_x (а) и V_y (б) от величины ϵ .

Такая же закономерность проявляется для зависимости изменения параметра акустической анизотропии от величины пластической деформации (рис.4). Предполагается, что на начальной стадии одноосного растяжения на изменение текстуры в большей степени влияет процесс деформирования аустенита, чем образование α' -мартенсита. При дальнейшем

деформировании при температурах 20°C и 40°C образование новой фазы происходит более интенсивно и его влияние на кристаллографическую текстуру преобладает над процессом деформирования аустенита, что сказывается на увеличении параметра акустической анизотропии. При деформировании при температуре 60°C фаза образуется не так интенсивно и на скорость и на анизотропию влияет поврежденность в исходной фазе аустенита.

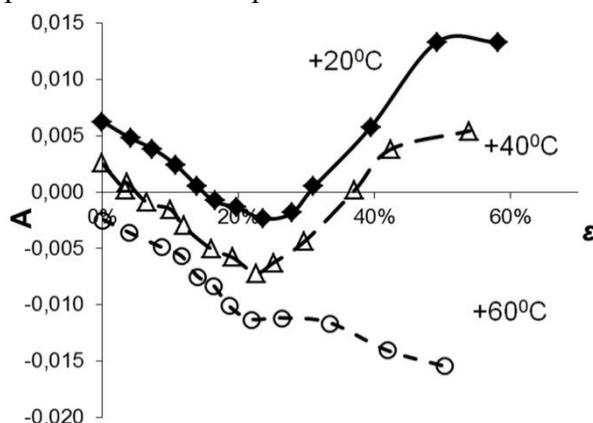


Рис.4 Зависимость параметра акустической анизотропии A от величины ϵ .

Таким образом, полученные результаты позволяют разделить влияние поврежденности и мартенситного превращения при пластическом деформировании на ультразвуковые параметры материала стали AISI 321.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-79-00268.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гольдштейн М.И., Бронфин Б.М., Литвинов В.С. Металлофизика высокопрочных сплавов. М.: Металлургия, 1986. 312 с.
2. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. М.: Металлургия, 1986. 800 с.
3. Powell G.W., Marshall E.R., Backofen W.A. Strain Hardening of Austenitic Stainless Steel //Trans. of the ASM, 1958, Vol. 50. Pp. 478-497.
4. Hecker S. S., Stout M. G., Staudhammer K. P., Smith J. L. Effects of strain state and strain rate on deformation induced transformation in 304 stainless steel: part I. Magnetic measurements and mechanical behavior //Metallurgical Transactions A, 1982, Vol. 13. Pp. 619 - 626.
5. Padilha A.F., Rios P.R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels //ISIJ International, 2002, Vol. 42. Pp. 325-337.
6. Huang G. L., Matlock D. K., Krauss G. Martensite formation, strain rate sensitivity and deformation behavior of Type 304 Austenitic Steel Sheet // Metall. Trans. A, 1989, Vol. 20A. Pp. 1239-1246.
7. Talonen J., Nenonen P., Pape G., Hanninen H. Effect of strain rate on the strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ martensite transformation and mechanical properties of austenitic stainless steels // Metall. Mater. Trans. A, 2005, Vol. 36A. Pp. 421- 432.
8. Lichtenfeld J. A., Mataya M. C., van Tyne C. J. Effect of Strain Rate on Stress-Strain Behavior of Alloy 309 and 304L Austenitic Stainless Steel // Metall. Mater. Trans. A, 2006, Vol. 37. Pp. 147-161.
9. Angel T. Formation of Martensite in Austenitic Stainless Steels // JISI, 1954, Vol. 177. Pp. 165 - 174.
10. Byun T., Hashimoto N., Farrell K. Temperature dependence of strain hardening and plastic instability behaviors in austenitic stainless steels // Acta Mater., 2004, Vol. 52. Pp. 3889 -3899.

11. Mumtaz K., Takahashi S., Echigoya J., Zhang L., Kamada Y., Sato M. Temperature dependence of martensitic transformation in austenitic stainless steel // J. of Mat. Sci. Let., 2003, Vol. 22. Pp. 423- 427.
12. Choi J-Y, Jin W. Strain induced martensite formation and its effect on strain hardening behavior in the cold drawn 304 austenitic stainless steels // Scripta Mater., 1997, Vol. 36. Pp. 99-104.
13. Olson G.B., Cohen M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation // Metall Trans A., 1975, Vol. 6A. Pp. 791-795.
14. Gonchar A.V., Mishakin V.V., Klyushnikov V.A. The effect of phase transformations induced by cyclic loading on the elastic properties and plastic hysteresis of austenitic stainless steel // Int J of Fatigue, 2018, Vol. 106. Pp. 153-158.
15. Sayers C. M. Ultrasonic velocities in anisotropic polycrystalline aggregates // Appl. Phys., 1982. Vol. 15. Pp. 2157-2167.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СКОРОСТИ УПРУГОЙ ВОЛНЫ В АЛЮМИНИИ ОТ СТЕПЕНИ ДЕФОРМАЦИИ
THE DEPENDENCE OF TEMPERATURE-VELOCITY FACTOR ON THE DEGREE OF DEFORMATION FOR ELASTIC WAVE IN ALUMINUM

Курашкин К.В., Гончар А.В.

Kurashkin K.V., Gonchar A.V.

Россия, Институт проблем машиностроения РАН, kurashkinkv@yandex.ru

Эффективные упругие свойства и плотность материала существенно изменяются с температурой, что предопределяет температурную зависимость скорости распространения упругих волн. Результаты экспериментальных исследований [1-7] показывают, что в диапазоне температур от -60°C до $+50^{\circ}\text{C}$ зависимость скорости распространения упругих волн от температуры имеет линейный вид.

Изменение скорости упругих волн от температуры определяется формулой [8**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]

$$V = V_0 + k_V (T - T_0),$$

где k_V – температурный коэффициент скорости, отрицательный для твердых тел, V_0 – скорость упругих волн при температуре T_0 , V – скорость упругих волн при температуре T .

Принято считать, что температурный коэффициент скорости для конкретного материала является константой. Однако в работах [4-7] для ряда материалов показано, что температурный коэффициент скорости существенно зависит от степени пластической деформации. Влияние пластической деформации на температурные зависимости упругих свойств и, соответственно, скоростей упругих волн можно объяснить изменением межатомного взаимодействия в результате накопления дефектов кристаллической структуры.

Построение физической модели, связывающей преобразования микроструктуры поликристаллов при пластическом деформировании и изменение температурных зависимостей упругих свойств, представляет значительные трудности из-за сложности процессов и многообразия действующих факторов. Тем не менее, температурные зависимости упругих свойств можно проанализировать, основываясь на теориях, связывающих эффективные упругие свойства материалов с микроповрежденностью [9,10] и с характеристиками кристаллографической текстуры [11-13], и экспериментально исследовать с помощью упругих волн.

Например, для скорости V продольной волны, распространяющейся в поликристаллическом металле, состоящем из кубических кристаллитов (железо, алюминий, медь) справедливо следующее выражение [11-14]:

$$\rho V^2 = K + \frac{4}{3}G + Cr,$$

где K и G – модуль объемного сжатия и модуль сдвига изотропного поликристаллического материала, определяемые через модули упругости кубических кристаллитов, C – фактор анизотропии кубического кристаллита, r – параметр, характеризующий кристаллографическую текстуру, ρ – плотность.

Исследование совместного влияния накопления структурной микроповрежденности и изменения кристаллографической текстуры на температурные зависимости упругих свойств и скоростей упругих волн представляет фундаментальный научный интерес.

Целью данной работы является исследование влияния пластической деформации на температурный коэффициент скорости продольной волны в алюминии.

Эксперименты выполнялись на трех образцах технически чистого алюминия АД0, изготовленных из одной полосы. Два образца подвергались одноосному статическому растяжению в испытательной машине Tinius Olsen H100KU. Ультразвуковые исследования выполнялись импульсным эхо-методом. Использовался малогабаритный пьезоэлектрический преобразователь продольных упругих волн V110 Panametrics-NDT (центральная частота 5 МГц, диаметр пьезоэлемента 6 мм). Методика измерения времени распространения упругой волны описана в работах [4,5].

Образцы помещались в камеру из теплоизоляционного материала. Во время измерений при пониженных температурах образец охлаждался с помощью сухого льда. Во время измерений при повышенных температурах образец нагревался с помощью фена с цифровым управлением температурой. Температура образца контролировалась с помощью термопары К типа и цифрового термометра AZ8852.

Скорость распространения упругой волны рассчитывалась с учетом изменения толщины в зависимости от температуры по формуле

$$V = 2h_0(1 + \alpha(T - T_0))/t,$$

где t – время распространения упругой волны в образце, h_0 – толщина образца в зоне измерений при температуре $T_0 = 293$ К, α – коэффициент линейного теплового расширения, для алюминия равен 24×10^{-6} К⁻¹.

В результате экспериментальных исследований были получены температурные зависимости скорости распространения продольной волны в технически чистом алюминии АД0 при разных степенях деформации, рис.1.

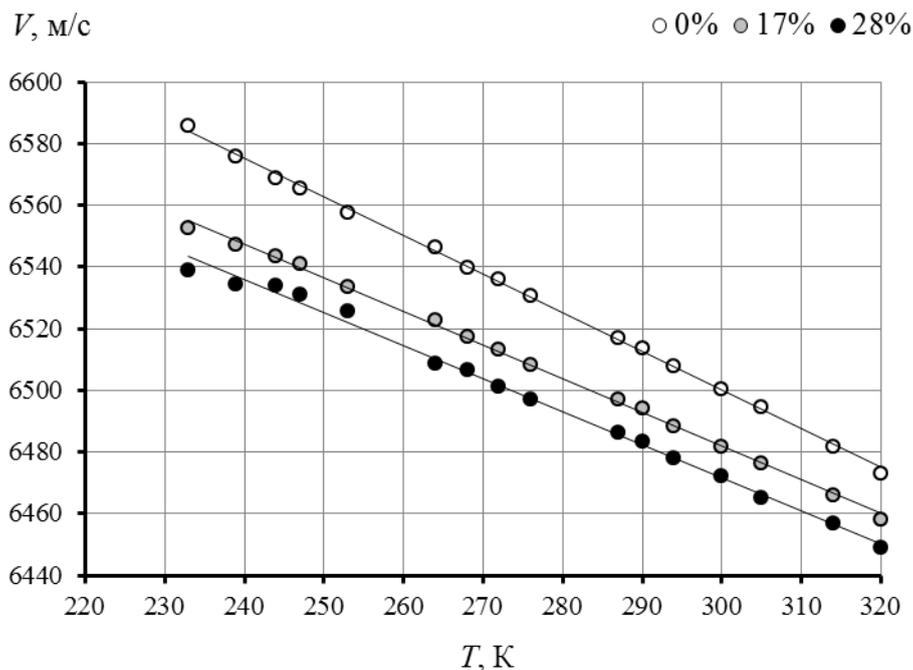


Рис.1 Температурные зависимости скорости продольной волны в алюминии при разных степенях деформации.

Как и следовало ожидать, скорость распространения продольной волны, уменьшается по линейному закону при увеличении температуры. Чем больше пластическая деформация, тем меньше абсолютная величина температурного коэффициента скорости, рис.2. Изменение температурного коэффициента скорости от степени пластической деформации объясняется влиянием микрповрежденности и кристаллографической текстуры.

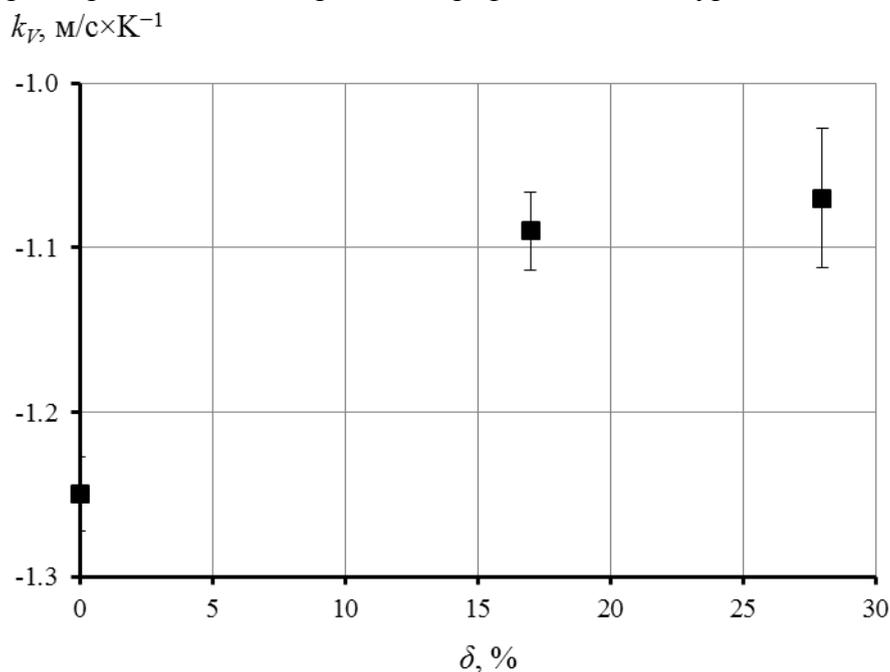


Рис.2 Зависимость температурного коэффициента скорости продольной волны в алюминии от относительного удлинения.

Полученные результаты позволяют говорить о структурной чувствительности температурного коэффициента скорости продольной волны, что открывает новые возможности для неразрушающей оценки состояния материалов конструкций.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-6069.2018.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Scruby C.B., Moss B.C., Non-contact ultrasonic measurements on steel at elevated temperatures // *NDT & E International*, 1993, V. 26, Is. 4, P. 177-188.
2. Queheillalt D.T., Wadley H.N.G., Temperature dependence of the elastic constants of solid and liquid $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ obtained by laser ultrasound // *Journal of Applied Physics*, 1998, V. 83, Is. 8, P. 4124-4133.
3. Sotnikov A.V., Smirnova E.P., Schmidt H., Weihnacht M., Low-temperature elastic properties of $\text{Sr}_3\text{NbGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ single crystals // *Physics of the Solid State*, 2015, V. 57, Is. 6, P. 1183-1187.
4. Гончар А.В., Мишакин В.В., Ключников В.А., Курашкин К.В., Сорокина С.А., Влияние отрицательных температур и поврежденности на акустические характеристики сплава АМг6 // *Дефектоскопия*, 2017, № 4, С. 66-70.
5. Гончар А.В., Мишакин В.В., Курашкин К.В., Ключников В.А., Влияние пластического деформирования на температурную зависимость скорости продольных упругих волн в поликристаллическом алюминиевом сплаве // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2018, Т. 81, № 6 С. 64-74.
6. Gonchar A.V., Mishakin V.V., Klyushnikov V.A., Estimation of plasticity margin in stainless steel by the thermo-ultrasonic method // *AIP Conference Proceedings*, 2018, V. 2053, 030021.
7. Gonchar A., Mishakin V., Kurashkin K., Thermo-ultrasound method for determining the damage of structural material // *MATEC Web of Conferences*, 2018, V. 224, 02027.
8. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник. Под ред. В.В. Клюева. М.: Машиностроение, 1995. 488 с.
9. Kachanov M., Effective elastic properties of cracked solids: critical review of some basic concepts // *Applied Mechanics Reviews*, 1992, V. 45, Is. 8, P. 304-335.
10. Kachanov M., Tsukrov I., Shafiro B., Effective moduli of solids with cavities of various shapes // *Applied Mechanics Reviews*, 1994, V. 45, Is. 1S, P. S151-S174.
11. Spies M., Schneider E. Nondestructive analysis of textures in rolled sheets by ultrasonic techniques // *Textures and Microstructures*, 1990, V. 12, Is. 4, P. 219-231.
12. Sayers C.M., Ultrasonic velocities in anisotropic polycrystalline aggregates // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1982, V. 15, No 11, P. 2157-2167.
13. Hirao M., Aoki K., Fukuoka H., Texture of polycrystalline metals characterized by ultrasonic velocity measurements // *J. Acoust. Soc. Am.*, 1987, V. 81, Is. 5, P. 1434-1440.
14. Allen D.R., Sayers C.M. The measurement of residual stress in textured steel using an ultrasonic velocity combinations technique // *Ultrasonics*, 1984, V. 22, Is. 4, P. 179-188.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ N-АЛКАНОВ И ИХ СМЕСЕЙ OPTICAL METHOD FOR DETERMINING THE PHASE TRANSITION TEMPERATURES OF INDIVIDUAL N-ALKANES AND THEIR MIXTURES

Курьяков В.Н.¹, Иванова Д.Д.²

Kuryakov V.N., Ivanova D.D.

¹ Россия, Институт проблем нефти и газа РАН, Vladimir.kuryakov@ipng.ru

² Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
ivanovad.97@mail.ru

Доклад посвящен новому оптическому методу определения температур фазовых переходов индивидуальных парафинов и их смесей [1-4]. Для исследований данным методом парафины представлены в виде эмульсии в воде с характерным размером капель около 100 нм. Образцы устойчивых эмульсий для исследований приготовлены путем ультразвукового диспергирования смеси парафина с водой при температуре выше температуры плавления исследуемого парафина, ПАВ при этом не использовался. Для эмульсий парафинов от $C_{19}H_{40}$ до $C_{28}H_{58}$ и некоторых их смесей определены температуры плавления, кристаллизации и температуры фазовых переходов кристалл-кристалл (ротаторные фазы). Определенные таким образом температуры фазовых переходов для исследованных n-алканов совпадают с известными литературными данными.

Предлагаемый метод может быть использован, как для изучения фазовых переходов различных парафинов, так и для определения важных технических параметров таких систем, как *Phase Change Materials (PCM)* – систем изменяющих свое фазовое состояние, используемых для эффективного хранения и переноса тепловой энергии. В таких системах эффективность переноса тепловой энергии жидкостью увеличивается благодаря скрытой теплоте фазовых переходов частиц, образующих дисперсную фазу. Одна из перспективных областей применения парафиновых эмульсий – теплоноситель повышенной эффективности (*PCM*).

Исследования методом динамического и статического рассеяния света были выполнены на оборудовании Photocor Compact-Z (Россия).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Д.Д. Иванова, К.И. Киенская, В.Н. Курьяков. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., 2017, Т. XXXI, 4 (185), 88-90.
2. V.N. Kuryakov, P.G. De Sanctis Lucentini, D.D. Ivanova. Tricosane ($C_{23}H_{48}$) and Octacosane ($C_{28}H_{58}$) mixture phase transition insight via Light scattering techniques. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 3. 2018. V. 347. doi:10.1088/1757-899X/347/1/012034
3. V.N. Kuryakov, D.D. Ivanova. Crystallization Behavior of Pure N-Alkane (N-Nonadecane) in a Form of Nanoemulsion. Int.J. of Nanoscience <https://doi.org/10.1142/S0219581X19400325>
4. V.N. Kuryakov, D.D. Ivanova. Determination of melting point of n-alkanes by means of light scattering technique. Journal of Physics: Conference Series (JPCS), IOP Conference Series (accepted for publication).

ОЦЕНКА ЛОКАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВРЕЖДЕННОСТИ МЕТОДОМ МИКРОТВЕРДОСТИ И ЗАТУХАНИЯ УЛЬТРАЗВУКА EVALUATION OF LOCAL DAMAGE CHARACTERISTICS USING MICROHARDNESS AND ATTENUATION OF ULTRASONIS WAVES TEST

Левина А.В., Левин В.П., Ботвина Л.Р.

Levina A.V., Levin V.P., Botvina L.R.

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

Во время эксплуатации элементы конструкций неизбежно подвергаются различным неблагоприятным воздействиям, таким как статические, циклические нагрузки, а также влиянию среды, вследствие чего образуются микродефекты различной природы, в дальнейшем приводящие к выводу детали из эксплуатации. По этой причине актуальным является вопрос применения комбинации методов оценки текущего состояния детали и прогнозирования остаточного ресурса работы с использованием методов неразрушающего контроля.

Одним из подходов к изучению поведения разрушаемого материала является ультразвуковой метод, а именно оценка изменения коэффициента затухания ультразвуковых волн [1, 2]. Известно, что по мере увеличения количества дефектов в материале коэффициент затухания продольных ультразвуковых волн возрастает [3, 4]. Также при диагностике материала эффективным методом является оценка параметра микротвердости. Авторами [5, 6] был предложен алгоритм для определения механических свойств материала при помощи оценки параметров микроиндентирования. Перспективным подходом к решению можно назвать статистические методы оценки поврежденности материала. В работе [7] была установлена связь между коэффициентами неоднородности, величиной местной циклической деформации и текущего значения микротвердости путем построения кумулятивных распределений, а авторами [8] было предложено использовать оценку характеристики рассеяния абсолютных значений твердости, полученных экспериментально.

Достоверность проводимой диагностики конструкции определяется взаимосвязью контролируемых параметров, поэтому целью данной работы является установление корреляции между механической характеристикой (микротвердости), физической характеристикой (коэффициентом затухания ультразвуковых волн) деформируемого образца и локальными параметрами поврежденности (локальным сужением и относительным удлинением зерен).

Исследование было выполнено в десяти зонах, расположенных на разном расстоянии от излома, на поверхности плоского образца из стали 20 с размерами 220x20x5,6мм после статического разрушения. С помощью дефектоскопа ЕРОСН 4 был оценен коэффициент затухания α ультразвуковых продольных волн в диапазоне частот 2,25—20 МГц. Для оценки параметра сужения зерен использовался оптический микроскоп Neophot 32, снабженный цифровой камерой, и программа для обработки изображений. На полуавтоматическом микротвердомере Wolpert 402MVD были проведены измерения микротвердости, причем в каждой обозначенной зоне было сделано 100 измерений для последующего построения кумулятивных распределений.

На основе полученных данных были построены кумулятивные распределения микротвердости, для которых была предложена зависимость вида:

$$P = \frac{a}{1 + e^{-\beta(x-x_c)}} \quad (1), \text{ где } a \text{ и } x_c - \text{ постоянные, } \beta - \text{ угловой коэффициент распределения.}$$

Было установлено, что значимым параметром является угловой коэффициент β , коэффициенты a и x_c практически не претерпевают изменений.

По мере приближения к поверхности излома образца наклон кумулятивных распределений, описываемых соотношениями (1), снижается, соответственно, уменьшается и показатель β . Данный факт свидетельствует об увеличении микротвердости, вызванном упрочнением стали (рис. 1). По этой причине показатель β можно считать информативным параметром, характеризующим степень упрочнения материала.

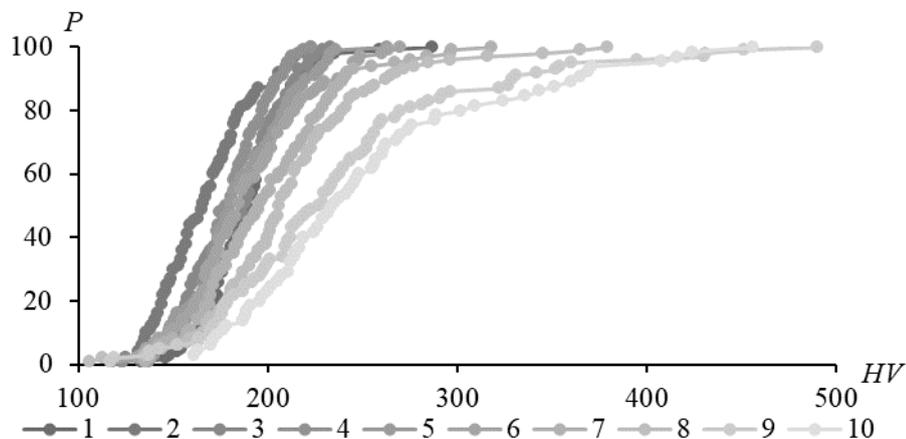


Рис 1. Кумулятивные распределения вероятности P значений микротвердости образца HV в исследуемых зонах 1-10.

В тех же исследованных областях был оценен коэффициент затухания ультразвуковых волн α . Было установлено, что наиболее значительное изменение данного параметра наблюдается при частоте $f=20$ МГц. Впоследствии была получена корреляция параметра α и среднего значения микротвердости HV^* , описываемая соотношением $\alpha = Ae^{HV^*}$ с коэффициентом детерминации $R^2=0,9$ (рис. 2 а).

Оценка микроструктуры образца после разрушения показала, что в процессе деформации происходит значительное удлинение зерен, описываемое параметром ξ – отношением продольного размера зерна к поперечному. Характер изменения параметра ξ с увеличением относительного сужения оказался подобным характеру изменения среднего значения микротвердости и коэффициента затухания ультразвуковых волн: при значении относительного сужения образца $\Psi^*=32\%$, что соответствует началу интенсивного образования шейки образца, данные характеристики претерпевают значительное возрастание, а угловой показатель кумулятивных распределений микротвердости β напротив, снижается. Данный факт позволил получить зависимости локальной характеристики поврежденности, то есть локального удлинения зерен, от углового параметра β и коэффициента затухания ультразвуковых волн α (2 б, в).

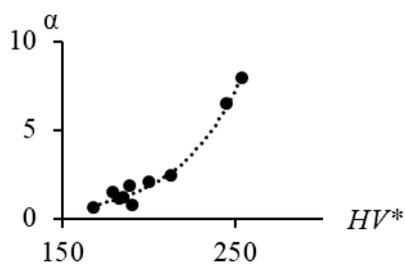


Рис.2 (а) Зависимость коэффициента затухания продольной ультразвуковой волны α от среднего значения твердости HV^* .

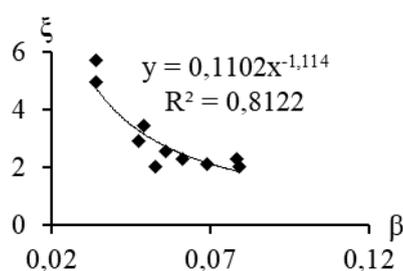


Рис.2 (б) Зависимость локального удлинения зерен ξ от углового параметра кумулятивных распределений микротвердости β .

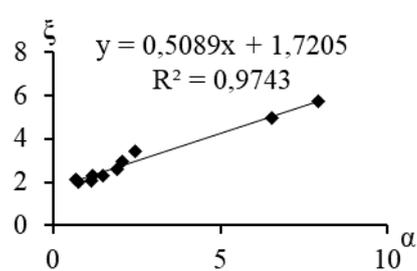


Рис.2 (в) Зависимость локального удлинения зерен ξ от коэффициента затухания ультразвуковых волн α .

Итак, в ходе исследования был предложен новый информативный параметр для оценки упрочнения и поврежденности материала β , характеризующий изменение наклона кумулятивных распределений значений микротвердости в результате упрочнения материала при деформации.

Были получены корреляционные зависимости физического параметра ультразвукового затухания α от механической характеристики – среднего значения микротвердости.

Исследование позволило установить зависимости между степенью локальной деформации, локальным удлинением зерен, и угловым коэффициентом кумулятивных распределений микротвердости β , а также коэффициентом затухания ультразвуковых волн α .

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 19-19-00674.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Alvarez-Arenas T. G., de Sarabia E. R. F., Gallego-Juárez J. A. Ultrasonic evaluation of creep damage in steel //Ultrasonics. – 1993. – Т. 31. – №. 3. – С. 155-159.

2. Неразрушающий контроль.Т.3. Справочник: в 7 т. под общей ред. В.В. Клюева. Т.3 Ультразвуковой контроль/ И.Н. Ермолов, Ю.В. Ланге.- Машиностроение, 2004. – 864 с.,
3. Рохлин Л. Л. Акустические свойства легких сплавов. – Наука, 1974.
4. Б.Чик, У. Эльбаум,Р. Труэлл. Ультразвуковые методы в физике твердого тела.М.Мир.1972,..
5. Le M. Q. Material characterization by instrumented spherical indentation //Mechanics of Materials. – 2012. – Т. 46. – С. 42-56.
6. Pham T. H., Phan Q. M., Kim S. E. Identification of the plastic properties of structural steel using spherical indentation //Materials Science and Engineering: A. – 2018. – Т. 711. – С. 44-61.
7. Романов А.Н. Филимонова Н.И. Структурная и деформационная неоднородность конструкционных материалов и рассредоточенное трещинообразование при циклическом нагружении// Сборник статей по материалам Первой международной конференции «Деформация и разрушение материалов», – 2006, Т. 1. – с. 32-35.
8. Лебедев А. А. и др. Оценка состояния металла труб после длительной эксплуатации в системе магистральных газопроводов //Автоматическая сварка. – 2003.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-Е-КАПРОЛАКТОН ДИОЛА МЕТОДОМ ДСК
STUDY OF EFFECT OF CRYSTALLIZATION CONDITIONS ON THE STRUCTURE OF POLYURETHANE BASED ON POLY-E-CAPROLACTONE DIOL BY DSC TECHNIQUE**

Горбунова М.А.¹, Лелекова В.А.², Шухардин Д.М.², Малков Г.В.¹, Анохин Д.В.¹,
Gorbunova M.A., Lelecova V.A., Shukhardin D.M., Malkov G.V., Anokhin D.V.

¹ Россия, Институт проблем химической физики РАН, zav@icp.ac.ru

² Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящее время внимание учёных притягивают термопластичные полиуретановые эластомеры, которые находят широкое применение в промышленности и медицине. По своему строению они являются блок-сополимерами, т.е. состоят из мягких и жёстких блоков, свойствами которых можно управлять, меняя содержание и строение сомономеров. Поли-е-капролактон диол (ПКЛ), используемый в синтезе полиуретана в качестве мягкого блока, привлек внимание исследователей как биосовместимый и биоразлагаемый полиэфир. За счет его кристаллизующейся структуры формируются дополнительные узлы физической сетки, благодаря чему появляется дополнительная возможность регулировать прочность и модуль Юнга материала в широких пределах.

В настоящей работе исследована кинетика кристаллизации линейного полиуретана на основе гидроксилсодержащего кристаллизующегося ПКЛ, молекулярной массой 2000 Да, в изотермических и неизотермических условиях и установлены параметры, влияющие на получение материалов с максимальной степенью кристалличности.

Предварительно изоцианатным методом определено содержание ОН-групп ПКЛ диола, которое составляет 1,9%. Методом двухстадийного синтеза через стадию макродиизоцианата получен линейный полиуретан на основе ПКЛ, изофорондиизоцианата (ИФДИ) и 1,4-бутандиола (БД). При нормальных условиях полимер непрозрачный, что свидетельствует о его гетерогенной структуре.

Методом ДСК проанализирована кинетика кристаллизации полиуретана в процессе изотермической выдержки при различных температурах кристаллизации от -5°C до 30°C. Построены зависимости изменения степени кристалличности, температур и энтальпий плавления от времени выдержки. Показано формирование различной кристаллической структуры в зависимости от условий кристаллизации. Так, при низких температурах

кристаллизации обнаружено наличие двух типов кристаллов различной толщины, с повышением температур кристаллизации наблюдается появление узкого унимодального пика плавления. В диапазоне 20-30°C кристаллизация не наблюдается из-за малой величины переохлаждения. Установлены оптимальные параметры (температура кристаллизации, время выдержки, скорость нагрева) позволяющие получать материал с оптимальной степенью кристалличности.

Таким образом, в настоящей работе получены важные результаты о влиянии температуры кристаллизации на формирование структуры линейного полиуретанового блок-сополимера, которые являются одним из шагов на пути к глубокому пониманию взаимосвязи структура-свойства полимеров с эффектом памяти формы для медицинских приложений.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 01201361836. Также авторы благодарят РФФИ № 19-351 за финансовую поддержку.

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР НА НЕЙТРОННОМ РЕФЛЕКТОМЕТРЕ-МАЛОУГЛОВОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГОРИЗОНТ»

STUDY OF MULTYLAYER FILMED NANOSTRUCTURES AT NEUTRON REFLECTOMETR-SMALL ANGLE SPECTROMETER «HORIZON»

Литвин В.С.¹, Ульянов В.А.², Сыромятников В.Г.², Бучный Д.А.^{1,3}, Столяров А.А.¹, Трунов Д.Н.¹, Аксенов С.Н.¹, Поташев С.И.¹, Садыков Р.А.¹
Litvin V. C., Ulyanov V. A., Syromyatnikov V. G., Buchny D. A., Stolyarov A. A., Trunov D. N., Aksenov S. N., Potashev S. I., Sadykov R. A.

¹*Институт ядерных исследований РАН, vlitvin@inr.ru*

²*Петербургский Институт ядерной физики НИЦ Курчатовский Институт*

³*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ*

Установка «Горизонт» на импульсном источнике нейтронов ИН-06 ИЯИ РАН предназначена для исследования структуры двумерных нанообъектов, таких как многослойные нанопленки, методом нейтронной рефлектометрии. Также на данной установке возможно исследование процессов на поверхности таких как сорбция, десорбция окисление, диффузия. Благодаря вертикальной плоскости рассеяния и, следовательно, горизонтальной плоскости поверхности образца, возможно исследование жидких образцов, например расплавов. Также установка может применяться для исследований методом малоуглового рассеяния нейтронов [1] различных наноструктурированных материалов, например ультрадисперсных сплавов или модифицированных наночастицами полимеров. На установке «Горизонт» планируется проводить тестирование (аттестацию) зеркальных пленочных образцов — суперзеркал, предназначенных для создания различных нейтронно-оптических устройств реактора ПИК НИЦ КИ – ПИЯФ. Эти измерения требуются для отработки и оптимизации новых методов изготовления суперзеркал. Проведены измерения в режиме нейтронного рефлектометра с тестовым образцом — нейтронным суперзеркалом NiMo/Ti с известными характеристиками. На Рис. 1 приведен коэффициент отражения нейтронов R от данного суперзеркала как функция длины волны нейтрона, отнесенной к углу падения, λ/Θ .

Измеренное значение критической длины волны соответствует ранее полученному с точностью 5%.

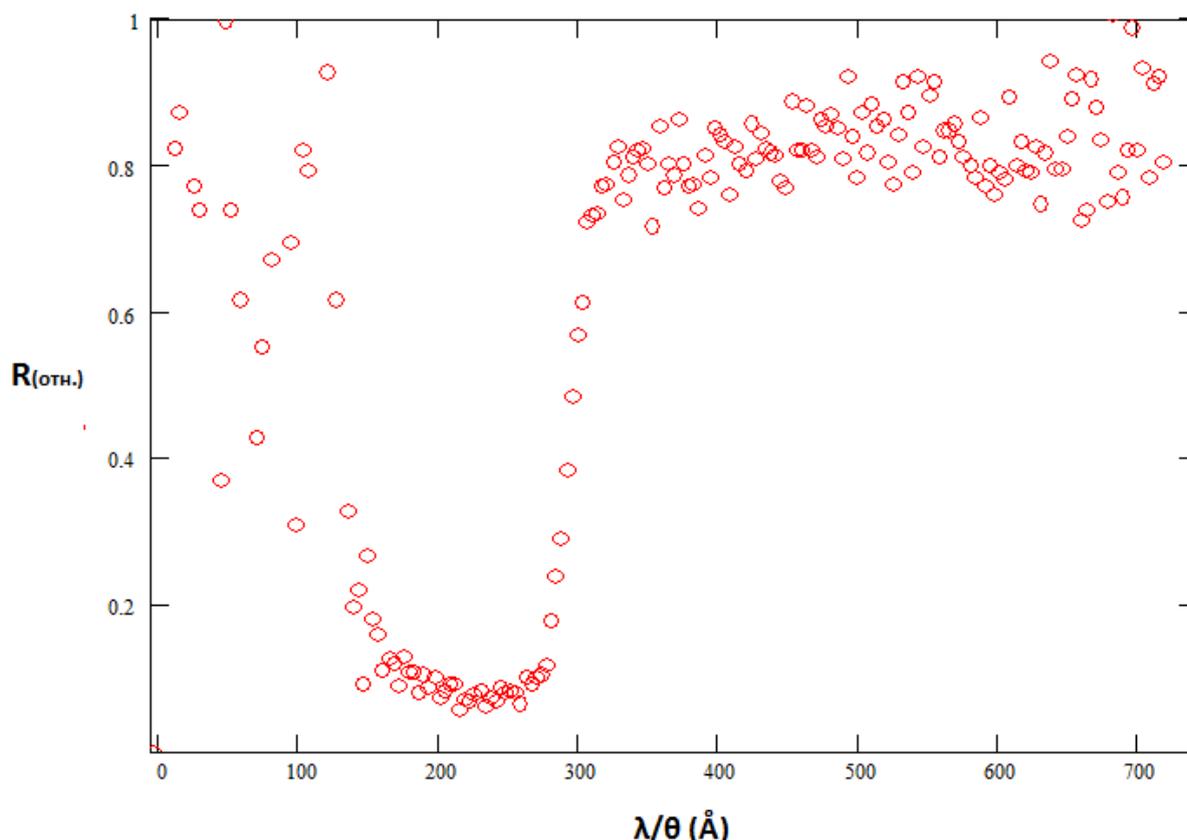


Рис.1 Зависимость коэффициента отражения нейтронов от тестового образца суперзеркала NiMo/Ti ($m = 2$) как функция λ/θ .

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Litvin V.S., Trounov V.A., Ulyanov V.A. and others// Journal of Physics: Conference Series 2012. Vol. 340 P. 012032.

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА SYNTHESIS OF ZEOLITES OF VARIOUS STRUCTURAL TYPES BASED ON NATURAL MINERAL NAKHCHIVAN

Мамедова Г.А.
Mamedova G.A.

Азербайджан, Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана
Институт природных ресурсов, gunelmatadova@mail.ru

На основе природного минерала Нахчывана синтезирована серия цеолитов различных структурных типов.

Впервые проведена гидротермальная обработка природного минерала Нахчывана с целью получения синтетических цеолитов различных структурных типов имеющих ту или иную область применения.

Природный образец был взят из цеолитосодержащего горизонта на северо-западе реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80 %. В качестве образцов служили

цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5% которого составляет основной минерал – морденит, 19,5% кварц и 2,00% анортит. Образец тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 3 суток.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори объемом 18 см³, коэффициент заполнения автоклавов F=0.8. Опыты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:10.

Гидротермальная модификация была проведена в термальных растворах NaOH, KOH, Ca(OH)₂, LiOH. В зависимости от природы термального раствора продукты реакции различались.

Исходный минерал и продукты реакции были изучены рентгенографическим (2D PHASER «Bruker» (CuK_α, 2θ, 20-80 град)), сканирующим электроно-микроскопическим (Hitachi 3000 TM, увеличение 30000 раз), ИК-спектроскопическим (Nicolette IS-10» в диапазоне частот 400 – 5000 см⁻¹) методами анализа.

Дифрактограмма природного минерала Нахчывана представлена на рисунке 1.

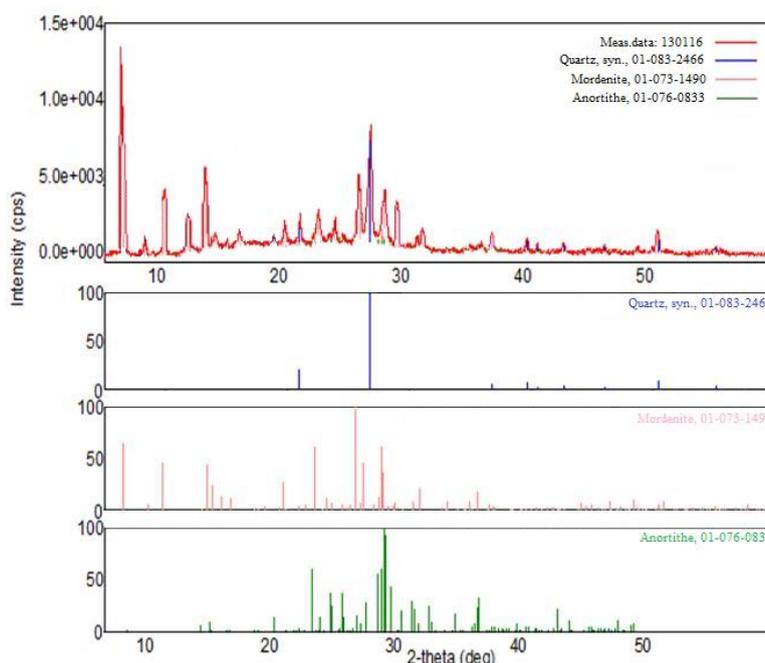


Рис.1 Дифрактограмма природного образца цеолита Нахчывана.

При сравнении рентгенографических экспериментальных данных с известными литературными сведениями, установлено, что исследуемый образец является высококремнеземный цеолит – морденит. Максимумы интерференции характерные для морденитовой фазы соответствуют значениям брегговского угла $2\theta = 6,5; 9,8; 13,5; 14; 19,5; 22; 25,5; 26; 27; 28$ и т.д.

Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d и относительной интенсивности линий однозначно указывает на доминирующую в образцах морденитовую фазу.

Идентификация фаз в исследуемом образце утвердил, что в состав образца входит 78,5 % морденитовая фаза, 19,5 % кварц и 2,00 % анортитовая фаза.

Относительная интенсивность и межплоскостные расстояния, полученные экспериментально соответствуют литературным данным (в пределах ошибки эксперимента), что свидетельствует о том, что основной фазой образца является морденит. Значения межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей дифракционных линий (I), равных $d =$

3,34Å (100), 2,45Å (30), 2,28Å (201) и 2,12 Å (20), свидетельствуют о том, что в составе образца присутствует диоксид кремния, то есть α-кварц. Согласно дифрактограмме в составе образца также присутствует анортит (4,30Å, 3,60Å, 3,40Å 3.19Å) в малых количествах.

Анортит относится к группе минералов полевых шпатов (плагиоклаз). По составу относится к алюмосиликатам каркасной структуры. Другие названия этого минерала: розит, кошачий глаз или же кальцикглаз.

На рисунке 2 представлена микрофотография природного цеолита Нахчывана.

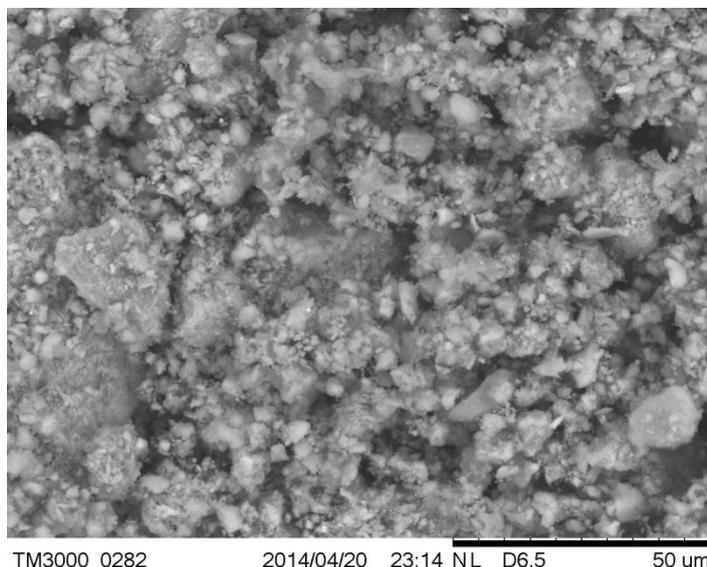


Рис.2 Микрофотография природного образца цеолита Нахчывана.

В результате проведенных экспериментов установлено, что гидротермальная обработка природного минерала Нахчывана NaOH приводит к синтезу нижеследующих цеолитов:



В термальном растворе KOH:



В Ca(OH)₂:



В LiOH:



Проведенные гидротермальные исследования позволили установить области существования индивидуальных фаз, различных ассоциаций цеолитов и алюмосиликатов.

Из вышеперечисленных можно сделать вывод о том, что природный минерал Нахчывана может быть использован в качестве исходного компонента в синтезе различных структурных типов цеолитов и алюмосиликатов с каркасной структурой.

МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА Cu-Tl-X (X = S, SE)

A MICROSCOPIC STUDY OF THE EFFECT OF γ -RADIATION ON Cu-Tl-X (x = S, Se)

Мадатов Р.С.¹, Байларов К.Б.², Мамишова Р.М.¹

Madatov R.S., Baylarov Kh.B., Mamishova R.M.

¹Азербайджан, Институт Радиационных Проблем НАНА, rexsane@yandex.ru

²Азербайджан, Гянджинский Государственный Университет, rexsane@yandex.ru

Одним из важных вопросов современного материаловедения, а также физики твердого тела, является приобретение материалов, отвечающих требованиям научно-технического прогресса, и разработка их целенаправленных методов управления. В течение длительного времени он представлял значительный научный интерес, поскольку халькогениды меди, щелочноземельные металлы и металлический таллий обладают более высокими физическими свойствами для производства новых функциональных материалов по сравнению с полупроводниками с тройными и более сложными щелочными соединениями. Изучение взаимосвязи между слияниями, кристаллической структурой и физическими свойствами этих фаз имеет большое значение с точки зрения разработки новых методов разработки высокоэффективных материалов[1-2].

Здесь особый интерес представляет исследование для изучения изменений поверхностей соединений типа Cu-Tl-X (x = S, Se), подвергшихся воздействию гамма-излучения и температуры, по сравнению с исходными образцами. В этом исследовании мы получили трехмерные (3D) изображения кривых распределения поверхности и размеров элементов изображения поверхности, то есть гистограммы для исходных соединений типа Cu-

Tl-X ($x = S, Se$) и тех, которые подвергались воздействию гамма-излучения и температура (до отжига).

Полученные образцы подвергали воздействию дозы $D_\gamma = 500$ крад с использованием установки MRX γ -25 с источником изотопа ^{60}Co . Поверхности соединений типа Cu-Tl-X ($x = S, Se$) до и после воздействия на них гамма-излучения и температуры изучали с помощью атомно-силового микроскопа SZMU-L5 (АСМ). Получены трехмерные изображения поверхностей пленок, их гистограммы.

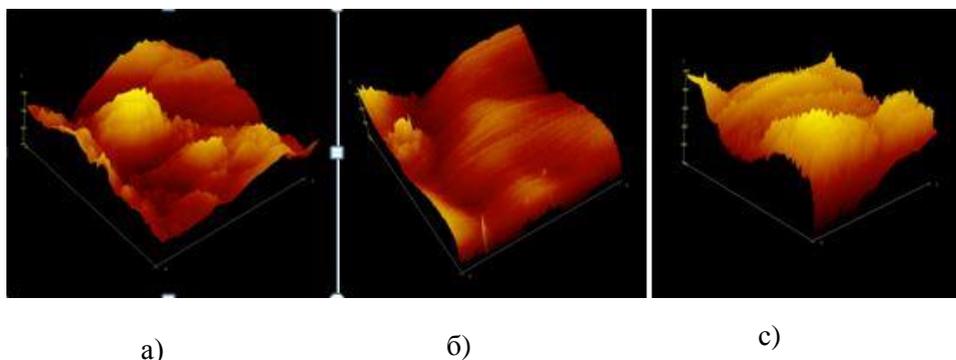


Рис.1 Трехмерные АСМ- изображения поверхности CuTlS до(а) и после γ -облучения $D_\gamma=500$ крад (в), и термического отжига (б).

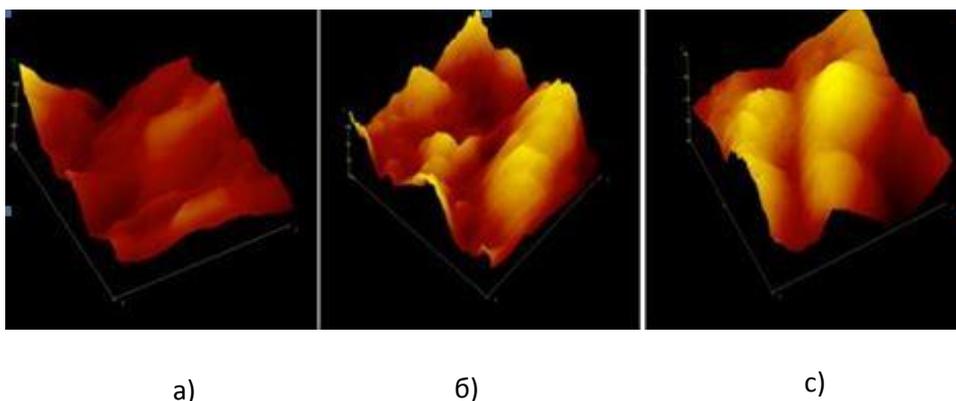


Рис.2 Трехмерные АСМ- изображения поверхности CuTlSe до(а) и после γ -облучения $D_\gamma=500$ крад (в), и термического отжига (б).

Трехмерные изображения и гистограммы показывают, что поверхности исходных (неэкспонированных) образцов характеризуются равномерно распределенными структурными дефектами, вызванными историей приготовления соединений. Основными структурными дефектами являются дислокации, кластеры, комплексы собственных точечных дефектов системы Cu – Tl – S и примесей и т. Д. Кроме того, образцы имеют различные степени дефектности; высота наночастиц (зерен) для CuTlS уменьшается в ~ 1.7 раза по сравнению с CuTlSe. Из данных АСМ выявлено, что динамика изменения рельефа поверхности соединений типа Cu-Tl-X ($x = S, Se$) зависит как от дозы поглощенного гамма-излучения, так и от температуры.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gurevich, Yu.Ya. and Kharkats, Yu.I., Superionnye provodniki (Superionic Conductors), Moscow, 1992.

2. ZiyaS.Aliev, Yury M.Koroteev, TomaszBreczewski, Nizamaddin B.Babanly, Imamaddin R.Amiraslanov, AntonioPolitano, GotzonMadariaga, Mahammad B.Babanly, Evgueni V.Chulkov, Insight on a novel layered semiconductors: CuTlS and CuTlSe, Journal of Solid State Chemistry, Vol.242, Part 1, October 2016, pp. 1-7.

**АНАЛИЗ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ
МИКРОИНДЕНТИРОВАНИЯ
ANALYSIS OF MECHANICAL PROPERTIES OF COATINGS BY
MICROINDENTATION**

Маркова Е.В. Чечуга О.В. Чечуга А.О.
Markova E.V., Chechuga O.V., Chechuga A.O.

Россия, ФГОУ ВО Тульский государственный университет, marta06@yandex.ru

Одним из методов поверхностной обработки покрытий является метод алмазного шлифования, преимуществами которого является повышение эксплуатационных свойств обработанных поверхностей, снижение шероховатости поверхности, отсутствие переноса на обрабатываемую поверхность посторонних частиц, возможность обработки тонкостенных деталей и деталей сложной конфигурации т.п.

Для анализа свойств поверхностного слоя различных покрытий после алмазного шлифования был применен метод микроиндентирования, позволивший с одной стороны, определить основные механические характеристики - микротвердость, трещиностойкость, а с другой - дать возможность исследовать влияние обработки на состояние поверхностного слоя микронных глубин, выпадающих из рассмотрения при изучении с помощью электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Целью данной работы является адаптация метода микроиндентирования для определения механических характеристик поверхностного слоя – твердости и износостойкости.

Микроиндентирование проводили на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовали алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (P) на индентор варьировалась в пределах 5–50 г.

Результаты эксперимента показали, что микротвердость исследуемых материалов немонотонно изменяется по глубине поверхностного слоя ~ 10 мкм, причем характер кривых аналогичен для всех материалов .

Сложный вид полученной зависимости «HV-h» объясняется параллельным действием целого ряда факторов. Наблюдаемая не монотонность определяется прежде всего структурным состоянием тонких поверхностных слоев образцов, подвергшихся абразивной обработке и возможным существованием в связи с этим градиента механических свойств по глубине, обусловленного как фазовыми и субструктурными изменениями, и так и неоднородностью напряженного состояния.

Тренд кривой $HV(h)$ определяется особенностями микроразрушения данных высокопрочных материалов, которые заключаются в их повышенной хрупкости в результате отсутствия запаса микропластичности из-за низкой мобильности дислокации. В результате при наложении внешних напряжений, происходит частичная релаксация внутренних напряжений, созданных в виде микрорастрескивания. При этом качественным показателем склонности к охрупчиванию может служить степень снижения твердости при увеличении нагрузки.

В ходе проведения исследований получено, что метод микроиндентирования, позволяет как определить основные механические характеристики - микротвердость, трещиностойкость, так и анализировать влияние обработки на состояние поверхностного слоя микронных глубин, которые выпадают из рассмотрения при изучении с помощью электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ N' ((АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ)КАРБОНИЛ)БЕНЗОГИДРАЗИДОВ SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES DERIVATIVES OF N'- ((ALKYLSULFANYL)CARBONYL)BENZOHYDROZIDE

Махмудов У.С.¹, Зияев А.А.², Ташходжаев Б.²

Makhmudov U.S., Ziyayev A.A., Tashkhodjaev B.

¹ *Узбекистан, Академия наук Республики Узбекистан, earl-sharp@rambler.ru*

² *Узбекистан, Институт химии растительных веществ им.С.Юнусова, Академия наук Республики Узбекистан*

Продолжая исследования по изучению влияния природы алкилирующего агента, условий взаимодействия и с целью расширения ряда алкилпроизводных 5-арил-1,3,4-оксадиазол-2-тионов, нами были проведены реакции алкилирования 5-фенил- и 5-(2-метоксифенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионов с галоид алкилами (алкил = этил, пропил, амил, гексил) при условиях ранее изученных нами других оксадиазолинтионов [1,2]. При этом было установлено, что вместо ожидаемых алкилпроизводных соответствующих оксадиазолинтионов были получены соединения с раскрытием оксадиазольного цикла (Рис. 1.).

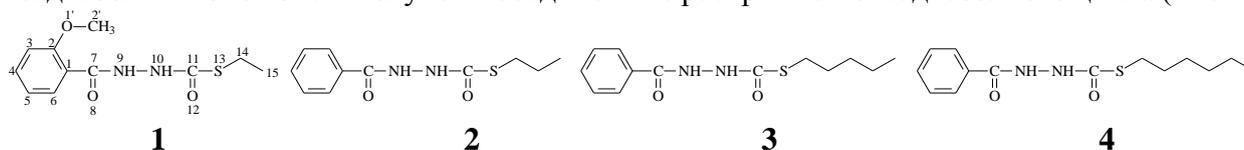


Рис.1 Структурные формулы и нумерация атомов соединений 1-4.

Медленным испарением при комнатной температуре были получены кристаллы N'-((этилсульфанил)карбонил)-2-оксиметилбензогидразида **1** из этанола, N'-((пропилсульфанил)карбонил)бензогидразида **2** из этанола, N'-((пентилсульфанил)карбонил)бензогидразида **3** из системы метанол:хлороформ и N'-((гексилсульфанил)карбонил)бензогидразида **4** из ацетонитрила. Кристаллические структуры 1-4 были изучены методом РСА, что полностью доказывает их строение (Рис.2.).

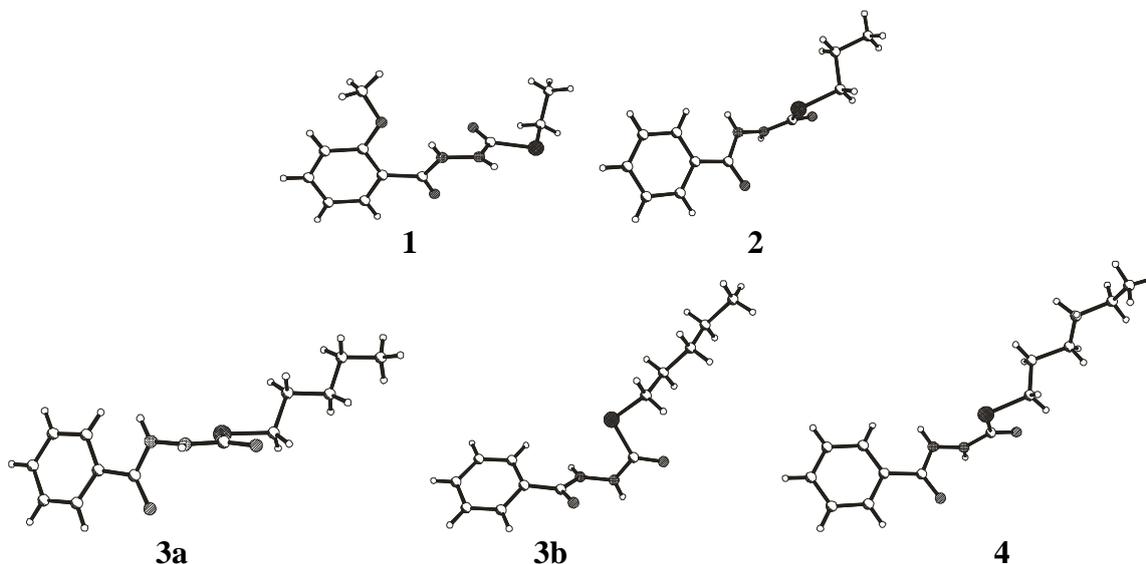


Рис.2 Кристаллические структуры 1-4.

Данные ИК-спектров также подтверждают такое строение полученных веществ, так имеются сигналы соответствующие C=O и -C=O-NH-NH- группам в районе 1668-1692 и 3178-3291 см⁻¹ соответственно, которые отсутствуют в спектрах исходных тионов.

Таким образом, по нашему мнению после обработки реакционных смесей реакций алкилирования растворами (10-15%) щелочи произошло раскрытие оксадиазольного цикла с образованием соединений без гетероциклического кольца. Такие результаты не наблюдались в аналогичных опытах проведенных нами ранее [1-3].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Galust'yan G.G., Ziyaev A.A., Interaction of 5-Aryl-1,3,4-oxadiazoline-2(3H)-thiones with N-Substituted Chloroacetamides//Chem. Heterocycl. Comp., 2002, №38. PP. 1104–1109.
2. Ismailova D.S., Ziyaev A.A., Elmuradov B.Z., Toshmurodov T.T., Bobakulov Kh.M., Zakirova R.P., Targeted synthesis and in vitro bactericidal and fungicidal activities of 2-alkylthio-5-(p-aminophenyl)-1,3,4-oxadiazoles//Journal of Basic And Applied Research., 2016, №2. PP. 476-479.
3. Ziyaev A.A., Makhmudov U.S., Ziyaeva M.A., Tashkhodjaev B., Synthesis, crystal structures of S- and N-benzyl derivatives of 5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-thione//American Journal of Current Organic Chemistry., 2017, №3. PP. 1-8.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ И ПЛАТИНЫ (IV) ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ STUDY OF THE KINETICS OF COMPLEXING DITHIOOXAMIDE COMPLEX OF PLATINUM (IV) AT DIFFERENT VALUES OF THE ACIDITY OF THE MEDIUM

Мельник Е.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.

Melnik E.A., Kholmogorova A.S., Neydachina L.K.

Россия, Уральский федеральный университет, ea-melnik@mail.ru

Рубеановодородная кислота известна по своей способности образовывать со многими ионами металлов устойчивые полимерные комплексы, поэтому её применяют в качестве реактива для качественного и количественного определения ионов меди, кобальта, никеля, ртути и ряда благородных металлов методами спектрофотометрии и потенциометрии [1,2].

Известно, что при закреплении групп рубeanоводородной кислоты на поверхности твердой матрицы получают сорбенты, которые применяются для концентрирования и определения ионов тяжелых и благородных металлов типа золота (III), серебра (I), палладия (II) и др [3,4].

Несмотря на широкое применение рубeanоводородной кислоты, практически нет данных об условиях образования и свойствах рубeanатов металлов. Ранее нами исследованы комплексы рубeanоводородной кислоты с ионами меди, никеля и кобальта [5,6], а целью настоящей работы являлось изучение комплексобразования с платиной (IV).

Рубeanаты металлов – малорастворимые соединения, поэтому для возможности изучения их методом спектрофотометрии необходимо было вводить в систему поверхностно-активное вещество; в настоящей работе был использован сульфенол. Также в состав анализируемой системы входили растворы платины (IV), рубeanоводородной кислоты, универсальной буферной смеси (УБС) и хлорида калия. Универсальную буферную смесь использовали для поддержания постоянного значения кислотности среды, хлорид калия был необходим для создания ионной силы раствора.

Как сульфенол, так и компоненты УБС могут поглощать в УФ или видимой области спектра поэтому, чтобы учесть влияние каждого компонента, были сняты спектры поглощения используемых растворов. Полученные спектры показали, что в исследуемом интервале длин волн растворы сульфенола и УБС практически не поглощают излучение. В то время как для раствора платины наблюдается поглощение в интервале длин волн от 240 до 325 нм. Максимум поглощения приходится на длину волны 262 нм и соответствует хлоридному комплексу платины (IV). Раствор РВК поглощает в низковолновой области спектра, максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны 305 нм.

Поскольку анализируемая система является многокомпонентной, то необходимо было убедиться в отсутствии протекания в нашей системе побочных реакций, например, взаимодействия сульфенола или компонентов УБС с ионами платины (IV). Для этого сняли спектры поглощения соответствующих смесей, которые показали, что при изменении состава раствора наблюдается смещение положения пиков поглощения, а также появление новых. Спектры растворов платины (IV) и платины (IV) + УБС совпадают друг с другом, а максимум поглощения приходится на длину волны 262 нм. Эти данные свидетельствуют об отсутствии протекания побочной реакции между ионом металла и компонентами УБС. При добавлении сульфенола к раствору платины (IV) происходит смещение пика поглощения хлоридного комплекса платины в более длинноволновую область спектра; интервал светопоглощения приходится на 250–325 нм, а максимум наблюдается при длине волны 272 нм. Исходя из полученных данных сделано предположение, что в системе возможно протекание реакций между гексахлороплатинатом и сульфенолом с изменением внутренней сферы комплекса, например, с замещением хлорид-иона на ион сульфеновой кислоты. На спектре раствора рубeanата платины наблюдается появление ещё одного пика в интервале длин волн 330–425 нм, который скорее всего относится к поглощению данного комплекса. Путём сравнения данных замечено перекрывание спектров поглощения растворов рубeanоводородной кислоты и рубeanата платины (IV). Однако, максимум поглощения комплекса ($\lambda = 370$ нм) приходится на участок спектра, где РВК практически не поглощает.

Таким образом, в интервале 330–425 нм можно селективно изучить комплекс рубeanата платины (IV), поскольку в исследуемом диапазоне длин волн дополнительных поглощений, кроме раствора РВК, не наблюдается. Кроме того, влияние РВК на значение светопоглощения можно свести к минимуму при введении ее в раствор сравнения.

Дальнейшим шагом исследования стало изучение влияния кислотности среды на степень связывания платины (IV) в рубeanат. Поскольку время является одним из основных факторов, оказывающих влияние на процесс комплексобразования, в настоящей работе была исследована кинетика образования рубeanата платины (IV) при разных значениях pH.

Для исследования были приготовлены растворы с соотношением основных реагентов

1 : 1 и с разной кислотностью среды, и далее сняты их спектры поглощения в разные промежутки времени. В качестве примера на рисунке 1 представлены спектры раствора рубеаната платины (IV) с pH = 3.

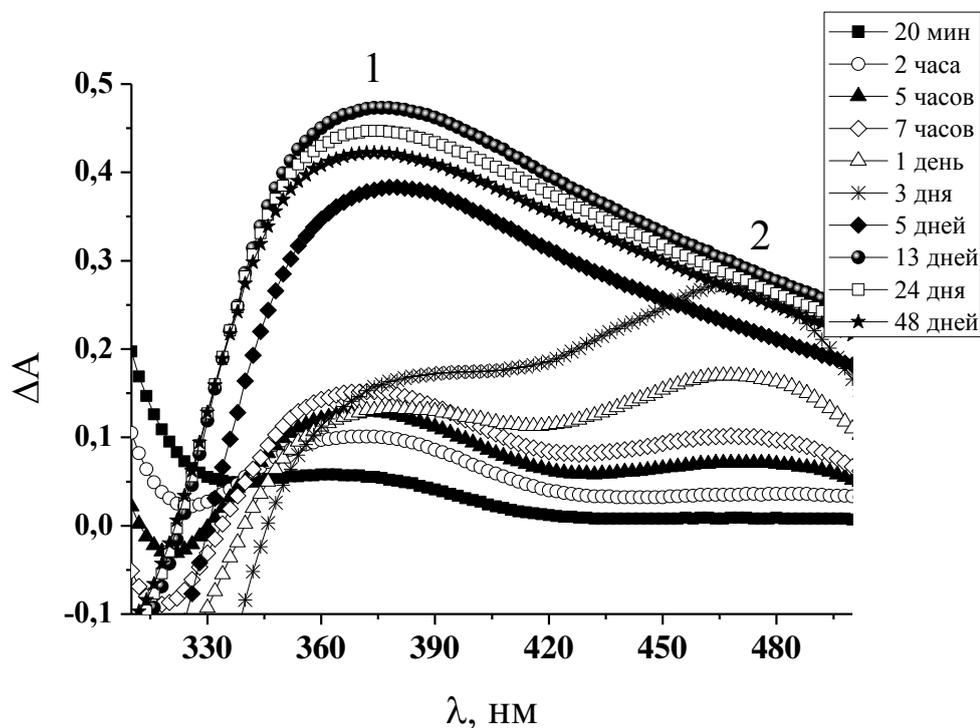


Рис.1 Спектры поглощения рубеаната платины (IV) в зависимости от времени.
 $C_{РВК} = 10^{-4}$ моль/дм³, $C_{Pt(IV)} = 10^{-4}$ моль/дм³, $P_{сульфонол} = 5\%$, pH = 3.

На рисунке 1 видно, что в системе образуются несколько комплексных соединений, об этом свидетельствует наличие двух пиков в разных областях спектра с максимумами поглощения при длинах волн 370 и 470 нм. Необходимо отметить, что реакция комплексообразования протекает не мгновенно, на что указывает положение кривых. Также видно, что с начала сливания растворов и в течение последующих 7 часов монотонно растет первый пик с максимумом поглощения при 370 нм. А спустя сутки и последующие 2 дня наблюдается резкий рост второго пика с максимумом поглощения при 470 нм. Спустя 5 дней исчезает пик 2, а пик 1 начинает резко возрастать.

Появление двух пиков может быть связано с образованием в анализируемой системе двух комплексов, которые могут отличаться, например, соотношением компонентов, либо степенью окисления платины в них. На образование нескольких комплексов в анализируемой системе указывало изменение цвета раствора рубеаната платины с течением времени. Изначально цвет был бледно-бежевый, на 4 день – желтый, а после начинал темнеть до красно-коричневого. Изменение степени окисления в процессе комплексообразования с серосодержащими лигандами для платины (IV) характерно. В работе [7] было доказано, что при сорбции платины (IV) на полисилоксане с привитыми группами РВК меняется валентность металла с IV до II.

В данной работе исследован диапазон кислотности среды от 1 до 10. По полученным спектрам, которые снимали на протяжении 35 дней, построили графическую зависимость величины оптической плотности от времени и по ней определили время, за которое происходит полное связывание иона металла в комплекс. Для комплекса с максимумом светопоглощения при 370 нм время полного связывания составило 14–24 дня, для другого

комплекса ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$) – 2–3 дня. Для определения значения кислотности среды, отвечающего полному протеканию реакции комплексообразования, построили зависимость, приведенную на рисунке 2.

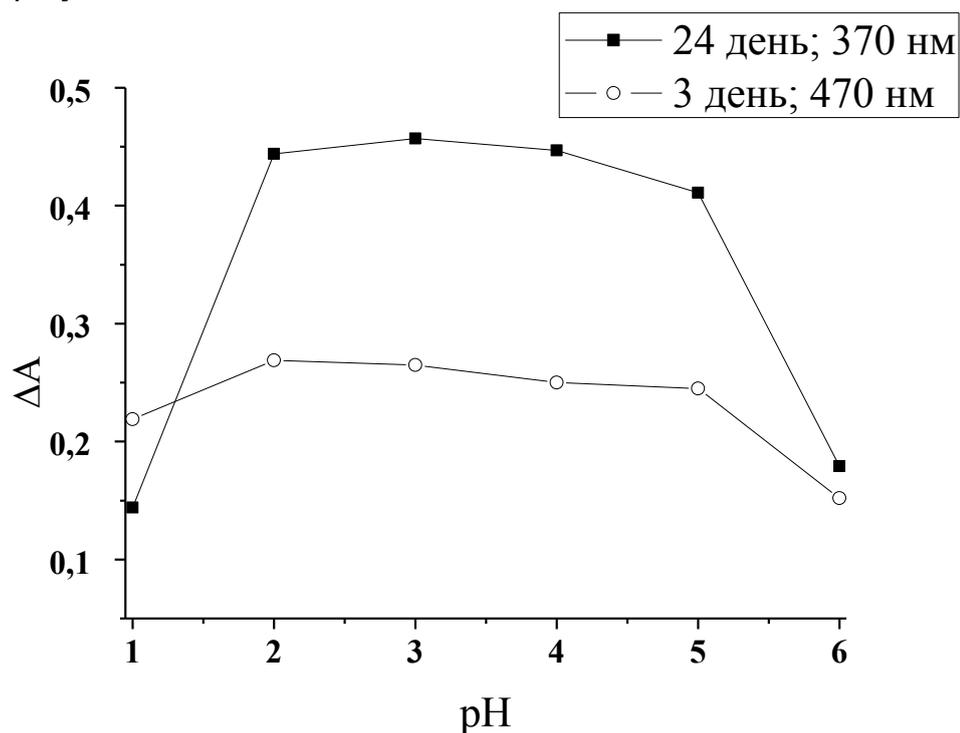


Рис.2 Графическая зависимость величины оптической плотности от значения кислотности среды. $C_{\text{РВК}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $C_{\text{Pt(IV)}} = 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, $P_{\text{сульфонол}} = 5 \%$, $\text{pH}=3$.

Вид кривых на рисунке 2 указывают на то, что полное образование обеих комплексных частиц происходит в растворе в интервале pH от 2 до 4. При дальнейшем подщелачивании раствора скорее всего происходит гидролиз иона металла, который приводит к понижению значения оптической плотности.

На основании полученных данных для последующего определения состава и расчета значения константы устойчивости рубеаната платины выбрано $\text{pH} = 3$.

В ходе данной работы была исследована кинетика комплексообразования в системе РВК – платина (IV) – сульфонол при разном значении кислотности среды. Обнаружено, что полному связыванию иона металла в комплекс отвечает $\text{pH} = 3$, при этом в системе образуются две комплексные частицы, характеризующиеся разной скоростью образования: комплекс с максимумом светопоглощения при $\lambda = 370 \text{ нм}$ полностью формируется в растворе за 14 дней, а второй комплекс ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$) – за 2 дня.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Альбота Л. А., Сердюк Л. С., Заверач М. М. Фотометрическое определение меди и никеля в сталях // Журнал аналитической химии, 1974, том 29. № 3. С.590–591.
2. Холмогорова А. С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С и др. Обменная емкость ионитов на основе полисилоксанов, модифицированных дитиооксамидными группами, по отношению к серебру (I), платине (IV) и палладию (II) // Журнал физической химии, 2018, том 92. № 11. С.1779–1785.
3. Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Галиева З. Р. и др. Сорбционно–атомно–абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2018, том 84, №3, С. 5–13.

4. Guibal.E., Von Offenberг N., Vincent T., Tobin J.M. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption // *Reactive and functional polymers*, 2002, volume 50, № 2. Pages 149–163.
5. Мельник Е.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К. Исследование комплексообразования кобальта (II) с рубеоановодородной кислотой – Тез. докл. XXIX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 150- летию Периодической таблицы химических элементов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. С.110.
6. Демиденко Д.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Изучение комплексообразующих свойств меди (II) и РВК спектрофотометрическим методом – Тез. докл. XXIX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 150- летию Периодической таблицы химических элементов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. С.88.
7. Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Puzryev I. S. and ect. Sorption recovery of transition metals with dithiooxamidated polysiloxane // *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, volume 87, № 10. С.1450–1455.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НОСИТЕЛЕЙ В
КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ МОДЕЛИРОВАНИЯ
СПЕКТРОВ ИК ОТРАЖЕНИЯ
DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS OF CARRIERS IN CARBID SILICON
STRUCTURES BY MODELING THE IR REFLECTION SPECTRA**

Панов М.Ф., Рыбка Ф.Е., Растегаев В.П.
Panov M.F., Rybka F., Rastegaev V.P.

*Россия, Санкт-Петербургский электротехнический университет “ЛЭТИ”,
19_panov_59@mail.ru*

Карбид кремния является одним из перспективных материалов полупроводниковой экстремальной электроники, в том числе силовой, как характеризующийся высокими рабочими температурами и теплопроводностью [1,2]. В технологическом цикле создания приборов на основе карбида кремния и постростового контроля готовых подложек и пластин с эпитаксиальными слоями на карбидокремниевой подложке важнейшими являются операции контроля кинетических параметров – концентрации и подвижности свободных носителей, а также толщин эпитаксиальных слоев приборных структур. Наибольшей оперативностью среди группы известных способов контроля характеризуются неразрушающие бесконтактные методы. В настоящей работе применен метод ИК спектроскопии с последующим моделированием спектров, который позволяет получить численные значения требуемых параметров.

Для построения теоретического спектра отражения использована диэлектрическая функция с учетом реакции колебаний решетки (однофононное взаимодействие) и свободных носителей заряда (плазмонный резонанс), которые учитываются аддитивно [3]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(\frac{\omega_l^2 - \omega^2 + i\gamma_l}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma_i} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)} \right), \quad (1)$$

где ε_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ω – частота, см^{-1} ; ω_l и ω_t – частоты продольных и поперечных оптических фононов, см^{-1} ; γ_l – коэффициент затухания продольных фононов, см^{-1} ; γ_t – коэффициент затухания поперечных фононов, см^{-1} ; ω_p – частота плазмонного резонанса, см^{-1} ; γ_p – коэффициент затухания плазмонов, см^{-1} .

Энергетический коэффициент отражения при нормальном падении света из воздуха на поверхность кристалла $R(\omega) = [n(\omega) - 1] / [n(\omega) + 1]$ использовался в виде

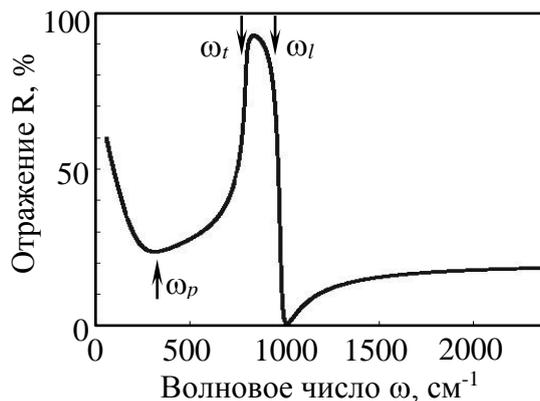


Рис.1 Характерный вид спектра коэффициента отражения SiC в средней и дальней ИК области.

$$R(\omega) = \frac{[\text{Re}(\sqrt{\varepsilon(\omega)}) - 1]^2 + \text{Im}(\sqrt{\varepsilon(\omega)})^2}{[\text{Re}(\sqrt{\varepsilon(\omega)}) + 1]^2 + \text{Im}(\sqrt{\varepsilon(\omega)})^2}. \quad (2)$$

Характерный вид спектра коэффициента отражения карбида кремния приведен на рис.1 с указанием некоторых параметров на соответствующих им волновых числах. Диапазон от 800 см^{-1} до 1500 см^{-1} является областью однофононного взаимодействия (резонанса) фотонов с кристаллической решеткой. В данной области главным механизмом рассеяния энергии является рассеяние на оптических фононах. Характерной особенностью данной области является диапазон от ω_t до ω_l , так как здесь наблюдается широкое изменение коэффициента отражения – почти от 0 до 100 %.

Для построения спектра отражения однослойной карбидокремниевой структуры (эпитаксиальный слой на подложке) требуются рассчитать две диэлектрические функции – для подложки $\varepsilon_1(\omega)$ и для эпитаксиального слоя $\varepsilon_2(\omega)$. К тому же, чтобы рассчитать коэффициент отражения структуры, необходимо использовать амплитудные коэффициенты отражения Френеля на границах воздух – эпитаксиальный слой (r_1) и эпитаксиальный слой – подложка (r_2)

$$r_1(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_2(\omega)} + 1} \text{ и } r_2(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)} - \sqrt{\varepsilon_2(\omega)}}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega)} + \sqrt{\varepsilon_2(\omega)}}, \quad (3)$$

а также воспользоваться соотношением [4]

$$R(\omega) = \left[\frac{r_1(\omega) + r_1(\omega)e^{i2\delta(\omega)}}{1 + r_1(\omega)r_1(\omega)e^{i2\delta(\omega)}} \right]^2, \quad (4)$$

где $\delta(\omega)$ – обуславливающий интерференцию фазовый сдвиг в слое (“фазовая толщина слоя”), определяемый формулой $\delta(\omega) = 2\pi d\omega\sqrt{\varepsilon_2(\omega)}$.

Указанные на рис.1 волновые числа $\omega = 1/\lambda$ связаны с круговыми частотами ω' выражением $\omega' = 2\pi c/\lambda = 2\pi c\omega$. В свою очередь, круговая частота ω'_p соотношением [3]

$$n = \frac{\omega_p'^2 \varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}{e^2} \quad (5)$$

связана с концентрацией n свободных электронов (m^* – эффективная масса носителя), а коэффициент затухания плазмонов γ_p связан с их подвижностью формулой

$$\mu = \frac{e}{m^* \gamma_p} . \quad (6)$$

Таблица 1. Параметры для политипа 4Н карбида кремния.

Параметр	Значение
ϵ_∞	6,78
ω_t	797 см ⁻¹
ω_l	966,4 см ⁻¹
m^*	0,29 m_0

Таким образом, знание численных значений параметров диэлектрической функции позволяет определить кинетические параметры носителей заряда.

Параметры ω_l , ω_t , ϵ_∞ , ϵ_0 , e , m^* имеют не зависящие от концентрации свободных носителей заряда значения. Значения данных параметров для карбида кремния политипа 4Н [5] приведены в таблице 1.

Значения параметров ω_p , γ_p , γ_b , γ_t зависят не только от политипа карбида кремния, но и от концентрации свободных носителей заряда. Подбор значений данных подгоночных параметров позволяет добиться наилучшей аппроксимации спектра отражения расчетной зависимостью. Подбирая параметры γ_b , γ_t ,

можно регулировать высоту и форму пика. Но наиболее важные параметры спектра отражения – это ω_p , γ_p . Они определяют форму спектра в области плазмонного резонанса, и от их значений зависит величина концентрации и подвижности.

Аппроксимация (моделирование) экспериментальных спектров теоретической зависимостью осуществлялась путем подбора значений параметров ω_p , γ_p , γ_b , γ_t , которые обеспечивали наименьшую суммарную квадратичную разность между точками экспериментальных и расчетных спектров.

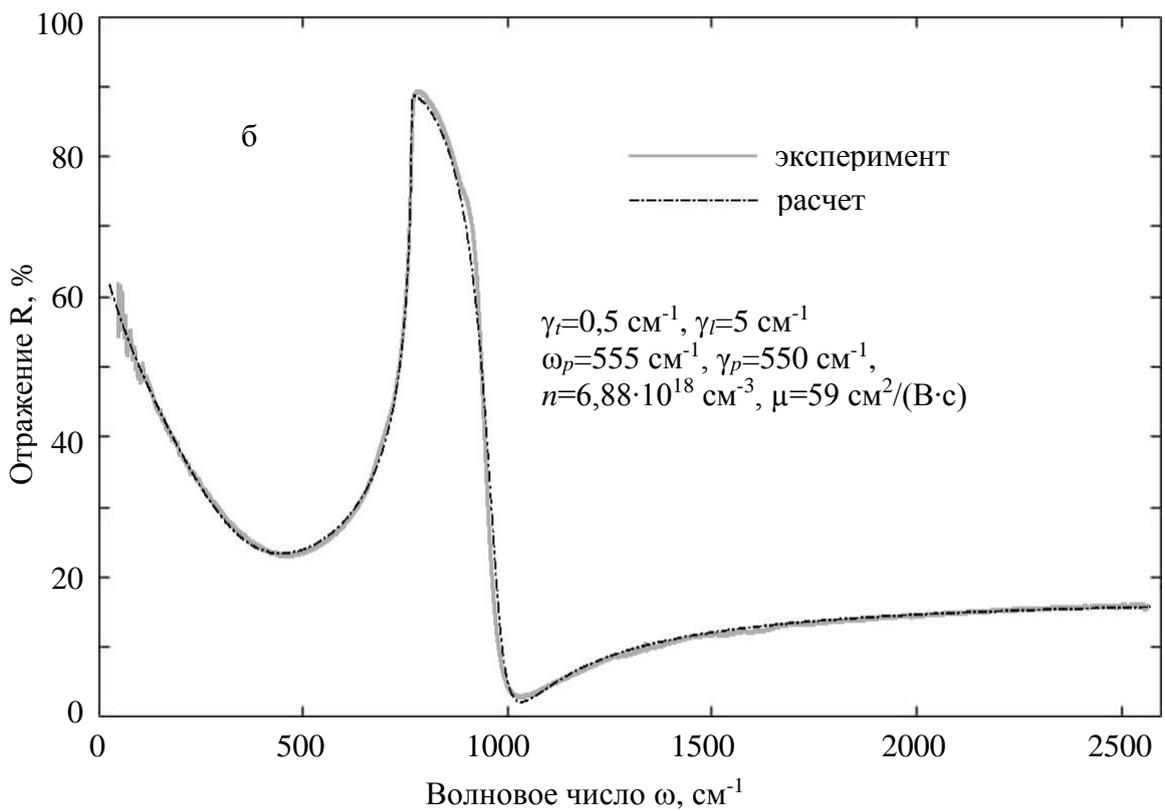
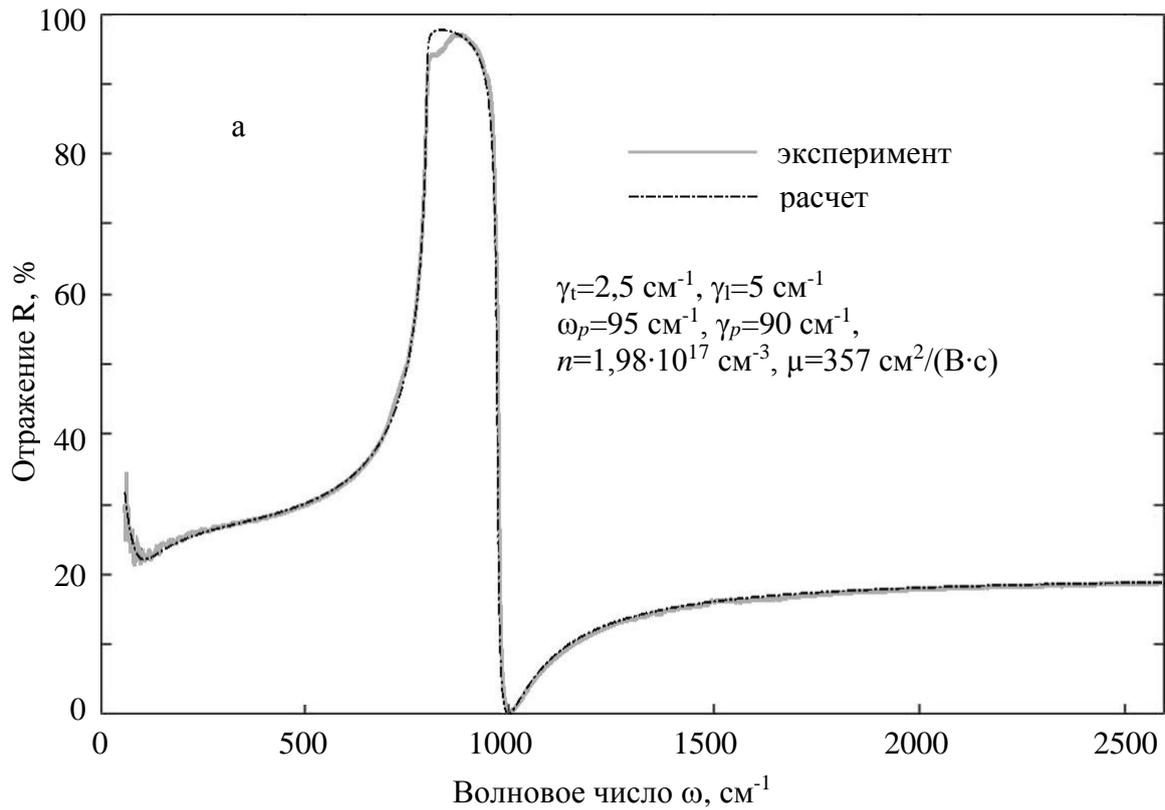
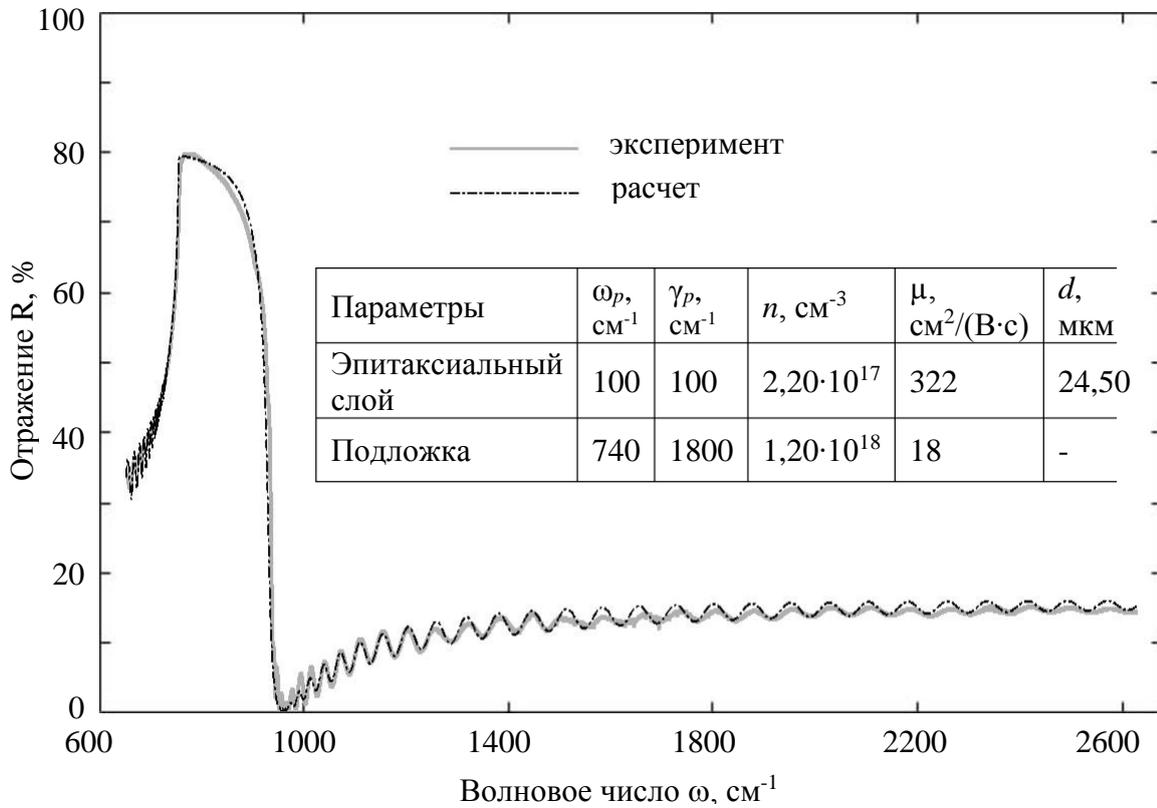
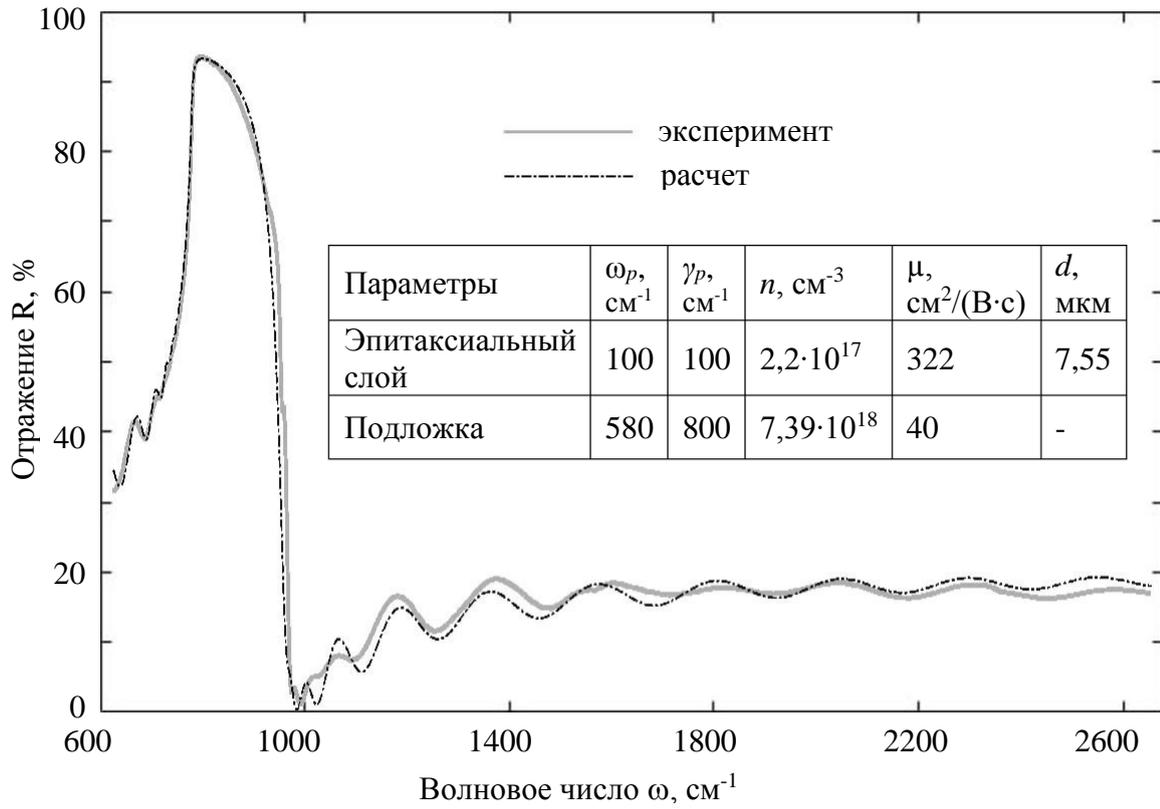


Рис.2 Аппроксимация спектра отражения карбида кремния с низкой (а) и высокой (б) концентрацией носителей заряда.

На рис.2(а,б) представлены результаты моделирования спектров отражения подложек электронного SiC соответственно с низкой и высокой концентрациями носителей. Там же, на

вставках, указаны адаптированные для экспериментальных спектров параметры, а также рассчитанные по (5) и (6) значения n и μ .



Расчетные зависимости имеют хорошее совпадение с экспериментальными. Некоторое несовпадение в пике отражения и в дальнем инфракрасном диапазоне может быть обусловлено наличием поверхностного слоя образца, свойства которого могут сильно отличаться от объемных свойств, так как подложка подвергалась шлифовке и полировке. В длинноволновой области наблюдаются шумы, связанные пониженным соотношением сигнал-шум на границе рабочего диапазона Фурье-спектрометра.

В работе исследован кристалл, содержащий кристаллиты различных политипов – 4Н и 6Н. Спектры отражения совпадали в области фононного резонанса, но имели различное положение и форму плазмонного минимума. Определение концентрации носителей заряда, выполненное по описанной выше методике, дало значения концентраций для кристалла с разными политипами $n_{6Н}=1,06 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_{4Н}=2,69 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Если предположить, что вхождение атомов примеси в оба политипа количественно одинаково, то вполне логичным представляется получение большей концентрации носителей в политипе, чем в политипе 6Н, так как глубина залегания примесного уровня азота у политипа 4Н меньше, чем у политипа 6Н. Различие полученных концентраций подтверждает надежность данной методики определения концентрации носителей.

Полученные в данной работе значения концентраций носителей подтверждены измерениями, выполненными холловским методом на подложке, аналогичной описанной выше. Значение концентрации – $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Значения подвижностей, полученные нами, подтверждены результатами, полученными контактными методами и представленными в [6] для политипа 4Н карбида кремния.

Анализ спектров отражения позволяет осуществлять контроль параметров также и карбидокремниевых эпитаксиальных структур благодаря интерференции, создаваемой границей сред с разной проводимостью [7]. На рис.3 (а,б) представлена аппроксимация спектра отражения однослойной карбидокремниевой структуры с эпитаксиальными слоями, значения толщин которых определены как 24,5 и 7,5 мкм (технологическая толщина толстого слоя не отличается от измеренной, а для тонкого составляет 7,55 мкм). Там же, на вставках, указаны адаптированные для экспериментальных спектров параметры, а также рассчитанные значения n и μ .

Небольшое несовпадение формы смоделированного и экспериментального спектров в области значений волнового числа $1000\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено фактором, влияющим на форму спектра коэффициента отражения, но не учтенным в использованной модели поверхности, – наличием модифицированного поверхностного слоя, который является следствием механической обработки поверхности.

Таким образом, бесконтактным методом на основе аппроксимации экспериментального спектра отражения расчетным, используя параметры аппроксимации, для политипа 4Н карбида кремния одновременно получены концентрация носителей заряда, их подвижность, а также толщина эпитаксиального слоя.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лучинин В., Таиров Ю.. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами // Наноиндустрия, 2010, Вып.1, С.36-40.
2. Лучинин В.В. Отечественная экстремальная ЭКБ: карбидокремниевая индустрия СПбГЭТУ "ЛЭТИ" // Наноиндустрия, 2016, Вып.4, С.40-50.
3. Characterization of Carrier Concentration and Mobility in n-type SiC Wafers Using Infrared Reflectance Spectroscopy / Narita K., Hijikata Y., Yaguchi H. et. al.. // Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No.8A, 2004, pp. 5151–5156.
4. Пшеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. – Ленинград, Химия, 1986, С.152.
5. Palik E.D., ed. Handbook of optical constants of solids. – San Diego: Academic, 1985-1998.

6. Kimoto T., Cooper J.A. Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications. – John Wiley & Sons, 2014. – P.555.
7. Панов М.Ф., Растегаев В.П., С.А. Корлякова. Спектральная интерференция в карбидокремниевой n^-n^+ -структуре. Журнал технической физики, 2014, том 84, вып.8, с.151-153.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛИТИЙ-АЛЮМО-ГЕРМАНО-
ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ**
**STUDY OF CRYSTALLIZATION KINETICS OF LITHIUM ALUMINUM GERMANIUM
PHOSPHATE GLASSES**

Першина С.В.

Pershina S.V.

*Россия, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,
SvPershina_86@mail.ru*

Стекла на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ интересны как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. При направленной кристаллизации стекол данной системы формируется высокопроводящая фаза $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (сокращенно LAGP) со структурой NASICON с низкой пористостью образцов, благодаря чему стеклокерамика выигрывает в сопоставлении с керамикой аналогичного состава [1]. Литий-алюмо-германо-фосфатная стеклокерамика перспективна в качестве твердого электролита для литиевых аккумуляторов, обладающих рекордной энергоемкостью. Однако для выбора оптимальных условий термообработки стекол для получения стеклокерамики с заданными свойствами необходимо исследовать термическое поведение исходных стекол. Однако, кинетика кристаллизации стекол на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ остается практически не изученной.

В качестве объектов исследования были выбраны стекла двух составов $19.75\text{Li}_2\text{O}-6.17\text{Al}_2\text{O}_3-37.04\text{GeO}_2-37.04\text{P}_2\text{O}_5$ и $18.75\text{Li}_2\text{O}-6.25\text{Al}_2\text{O}_3-37.5\text{GeO}_2-37.5\text{P}_2\text{O}_5$, т.к. соответствующая им стеклокерамика имеет высокую литий-ионную проводимость $\sim 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре [1, 2]. Стекла получены методом закаливания расплава. В качестве прекурсоров для получения стекла служили Li_2CO_3 (х.ч.), Al_2O_3 (х.ч.), GeO_2 (х.ч.) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ч.д.а.). Оксиды алюминия и германия предварительно прокаливали при 1000°C в течение 1 ч, а Li_2CO_3 сушили при 300°C в течение 3 ч. Исходные компоненты тщательно смешивали в рассчитанных пропорциях и ступенчато нагревали до 500°C для удаления летучих компонентов, после чего реакционную смесь плавил в Pt тигле при 1450°C в течение 1 ч. Закалка расплава осуществлялась между предварительно подогретыми стальными пластинами. В результате получались плоско-параллельные прозрачные и бесцветные пластинки без каких-либо включений. Фазовый состав образцов определен с помощью рентгено-фазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в интервале углов 2θ от 10° до 60° при комнатной температуре. Рентгенограммы стекол имели вид гало без каких-либо дифракционных пиков, подтверждая их аморфную природу.

Кинетика кристаллизации стекол изучена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), выполненном на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) при разных скоростях съемки (3, 5, 10 и $15^\circ\text{C}/\text{мин}$) в Pt тиглях с крышками в температурном диапазоне $35 - 900^\circ\text{C}$. Измерительная ячейка продувалась воздухом со скоростью 20 мл/мин. Определены характеристические температуры: стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x) и пика кристаллизации (T_p), которые приведены на рис. 1. Вычислена термическая стабильность (T_x-T_g) стекол. Полученные характеристические температуры сведены и сопоставлены с литературными данными в

таблице 1. Перегиб в области 530 °С на ДСК-кривой стекла состава $18.75\text{Li}_2\text{O}-6.25\text{Al}_2\text{O}_3-37.5\text{GeO}_2-37.5\text{P}_2\text{O}_5$ при скорости съемки 15 °С/мин (рис. 1) соответствует температуре стеклования (T_g), а интенсивный экзотермический пик – процессу кристаллизации стекла. На ДСК-кривой отчетливо виден один пик кристаллизации, относящийся к основной фазе $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$.

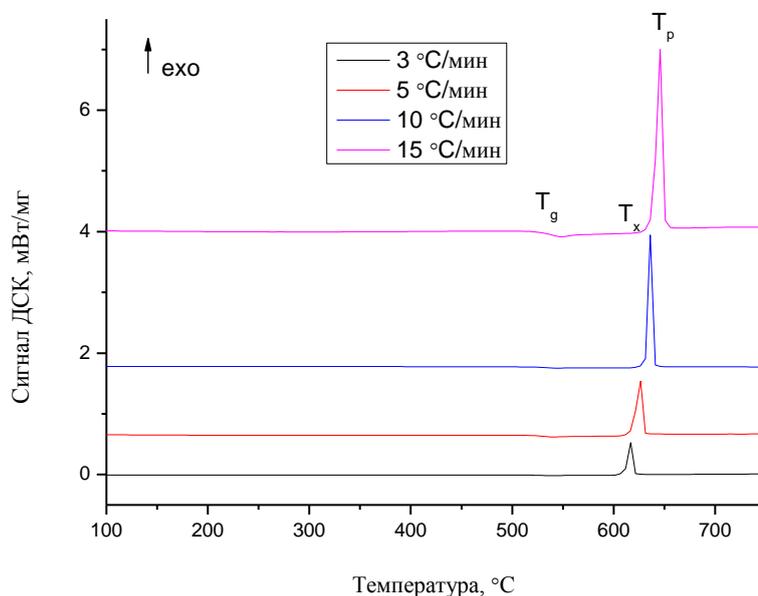


Рис. 1 ДСК-кривая стекла $18.75\text{Li}_2\text{O}-6.25\text{Al}_2\text{O}_3-37.5\text{GeO}_2-37.5\text{P}_2\text{O}_5$ при различных скоростях нагрева.

Таблица 1. Характеристические температуры стекла состава $19.75\text{Li}_2\text{O}-6.17\text{Al}_2\text{O}_3-37.04\text{GeO}_2-37.04\text{P}_2\text{O}_5$, соответствующего стеклокерамике $\text{Li}_{1.6}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)

Состав стекла	α , °С/мин	T_g , °С	T_x , °С	T_p , °С	$T_x - T_g$, °С	Источник
LAGP	3	508.4 ± 1.5	598.4 ± 1.5	599.9 ± 1.5	90 ± 1.5	Данная работа
	10	517.3 ± 1.5	617.0 ± 1.5	618.2 ± 1.5	99.7 ± 1.5	
	15	522.9 ± 1.5	623.8 ± 1.5	625.6 ± 1.5	100.9 ± 1.5	
LAGP	10	539	622	~640	83	[2]
LAGP	3	523.8	588.8	605.4	65	[3]
LAGP	10	524	604	~620	80	[4]
LAGP	3	524	589	605	65	[5]
LAGP	3	489 ± 2.5	~605	619 ± 1.5	~116	[6]
	5	496 ± 2.5	~610	627 ± 1.5	~114	
	8	497 ± 1.5	~625	636 ± 1.5	~128	

	10	498 ± 1.5	~630	637 ± 1.5	~132	
LAGP	5	537	612	616	75	[7]
	15	550	623	641	73	
	25	560	634	652	74	

Полученные данные по характеристическим температурам (таблица 1) хорошо коррелируют с данными работ [4, 6, 7], но немного отличаются от данных, полученных в работах [2, 3, 5], что, видимо, связано с условиями съемки, аппаратным обеспечением, а также химическим составом исследуемых стекол. Термическая стабильность стекла $19.75\text{Li}_2\text{O}-6.17\text{Al}_2\text{O}_3-37.04\text{GeO}_2-37.04\text{P}_2\text{O}_5$ составляет 81.1 °С и согласуется с ранее сообщенными данными [2, 4, 6].

Вычислена энергия активации кристаллизации (E_c) стекол с помощью неизотермической модели по уравнению Киссинджера:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{T_p^2}\right) = \left(-\frac{E_c}{RT_p}\right) + const,$$

где R – идеальная газовая постоянная и α – скорость нагрева.

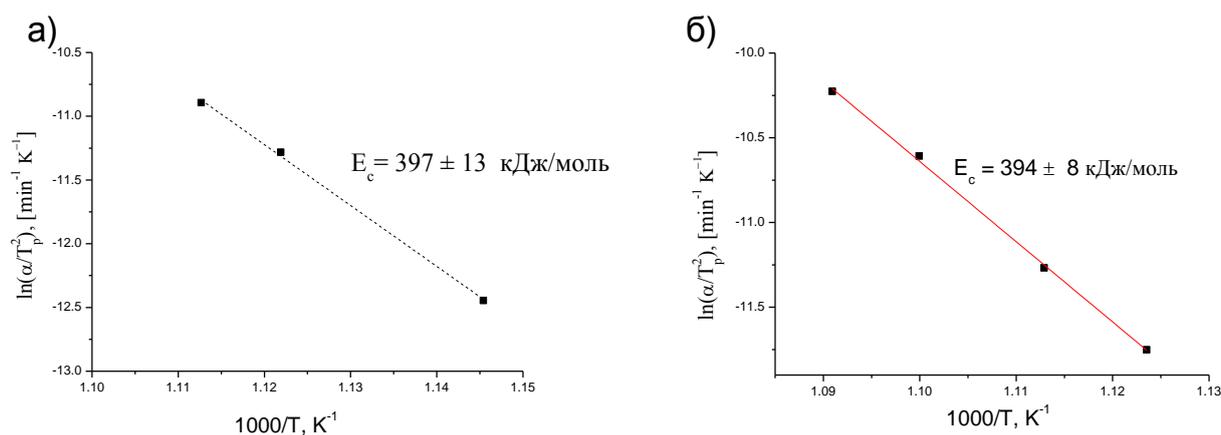


Рис.2 Энергия активации кристаллизации (E_c) стекол $19.75\text{Li}_2\text{O}-6.17\text{Al}_2\text{O}_3-37.04\text{GeO}_2-37.04\text{P}_2\text{O}_5$ (а) и $18.75\text{Li}_2\text{O}-6.25\text{Al}_2\text{O}_3-37.5\text{GeO}_2-37.5\text{P}_2\text{O}_5$ (б).

E_c для исследуемых стекол определена по наклону линейной зависимости в координатах $(\frac{\alpha}{T_p^2}) - (1000/T_p)$, как показано на рис. 2. Значение E_c составляет 397 ± 13 кДж/моль и близка к ранее сообщенной Родгигесом – 415 ± 37 кДж/моль (по методу Киссинджера) и 378 ± 19 кДж/моль (по методу Лигеро) [6]. Вычисленная энергия активации кристаллизации стекла имеет высокие значения (обычно для оксидных стекол варьируется в диапазоне 250 – 380 кДж/моль), что, видимо, обуславливает высокую требуемую энергию для гомогенной кристаллизации стекла, поэтому стеклокерамику состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ целесообразно получать при температурах выше температуры пика кристаллизации, которая определена по данным термического анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00099). Аттестация материалов проведена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Meesala Y., Jena A., Chang H., Liu R.-S., Recent Advancements in Li-Ion Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries // ACS Energy Letter, 2017. V. 2. P. 2734–2751.
2. Fu J., Fast Li ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ // Solid State Ionics, 1997. V. 104. P. 191–194.
3. Zhu Y., Zhang Y., Lu L., Influence of crystallization temperature on ionic conductivity of lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic // J. Power Sources, 2015. V. 290. P. 123–129.
4. Cruz A.M., Ferreira E.B., Rodrigues A.C.M., Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass-ceramic // J. Non-Cryst. Solids, 2009. V. 355. P. 2295–2301.
5. Kotobuki M., Hanc E., Yan B., Molenda J., Lu L., Preparation and characterization of Ba-substituted $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$) solid electrolyte // Ceram. Int., 2017. V. 43. P. 12616–12622.
6. Rodrigues A.M., Narváez-Semanate J.L., Cabral A.A., Rodrigues A.C.M., Determination of Crystallization Kinetics Parameters of a $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) Glass by Differential Scanning Calorimetry // Mater. Research., 2013, V. 16. P. 811–816.
7. Kun H., Yanhang W., Chengkui Z., Yonghua L., Huifeng Z., Jiang C., Bin H., Juanrong M., High-temperature X-ray analysis of phase evolution in lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ // Mater. Charact., 2013. V. 80. P. 86–91.

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

ADHESIVE PROPERTIES OF POLYMERS MODIFIED BY LOW-TEMPERATURE PLASMA

Пискарев М.С.¹, Зиновьев А.В.², Гильман А.Б.¹, Кечекьян А.С.¹, Кузнецов А.А.¹

Piskarev M.S., Zinoviev A.V., Gilman A.B., Kecek'yan A.S., Kuznetsov A.A.

¹ Россия, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, mikhailpiskarev@gmail.com

²Россия, РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Полимерные материалы находят широкое применение практически в любой отрасли промышленности и народного хозяйства, а в последнее десятилетие – в биологии и медицине. Следует, однако, отметить, что поверхность большинства полимеров является гидрофобной – плохо смачивается и склеивается, а также имеет недостаточную адгезию в составе композитных материалов. Поэтому для использования во многих областях контактные и адгезионные свойства полимеров нуждаются в существенном улучшении. В настоящее время одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов модифицирования поверхности полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы [1–4], позволяющее изменять свойства наноразмерного поверхностного слоя полимера, который составляет от нескольких десятков нанометров до 1–2 мкм, не влияя на его объемные характеристики [5]. Толщина молифицированного слоя зависит от химической природы полимера. Так для пленок политетрафторэтилена методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии нами было установлено, что толщина модифицированного в разряде постоянного тока слоя составляла ~50 нм [6]. Обработка поверхности полимеров в плазме в среде неполимеризующихся газов или с помощью метода полимеризации в плазме прекурсоров различной химической природы с нанесением гидрофильных покрытий существенно улучшает их контактные и адгезионные свойства.

В данной работе для модифицирования поверхности полимеров использовали воздействие разряда постоянного тока пониженного давления. Объектами исследования служили пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) $l = 60$ мкм, полиэтилентерефталата (ПЭТФ)

$l=40$ мкм, полипиромеллитимида (ПИ) $l=50$ мкм и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) $l=100$ мкм. Установка и методика обработки описаны в [7], образцы помещали на аноде или катоде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух. Ранее нами было установлено, что наибольшее изменение контактных свойств поверхности (гидрофилизация) наблюдалось при обработке пленок на аноде при давлении рабочего газа в системе ~ 20 Па, токе разряда 50 мА и времени обработки 60 с [8].

Изучение сопротивления отслаивания (A) клеевых соединений проводили методом Т-теста по международному стандарту ASTM 1876-01[8], схема панели для испытаний и Т-теста представлены на рисунке. Пленки склеивали, получали панель, которую нарезали на полоски шириной 10 мм. Испытания по определению силы отслаивания методом Т-теста проводили на разрывной машине Hounsfield H1K со скоростью 100 мм/мин. Результат измерений – усреднение по 10 тестам.

В экспериментах использовали несколько типов клеев: клей марки «Уран» (раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате – ПУ), модифицированную смолу ЭД-20 горячего отверждения, циановый эфир (ЦЭ) –4,4-метилен-бис(2,6-диметилфенил-цианат и клей ЭВА – Evathene UE654-04 (фирма USI, Китай) – сополимер этилена с винилацетатом.

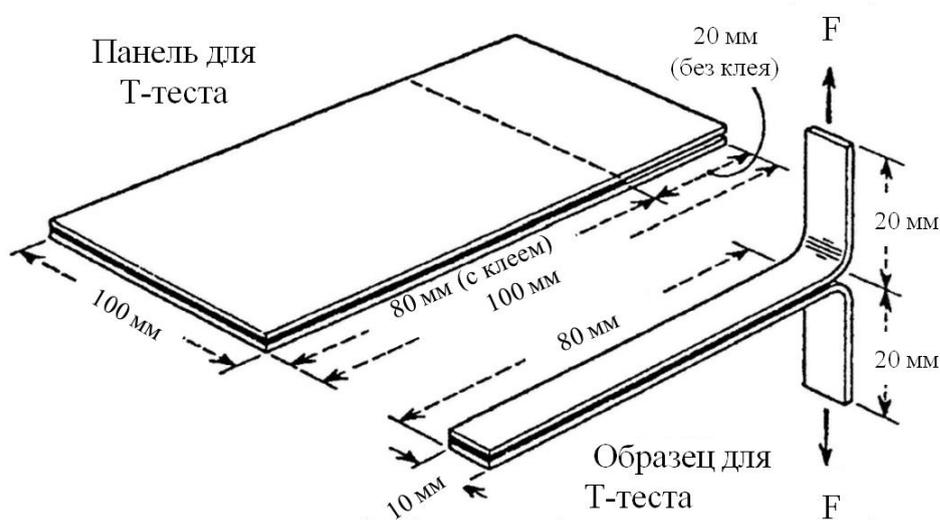


Рис.1 Схема проведения испытаний по определению сопротивления отслаивания (A) клеевых соединений пленок методом Т-теста – панель для испытаний и схема Т-теста по ASTM 1876-01.

Полученные результаты для различных пар исходных полимеров и полимеров, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде в указанных выше условиях, приведены в таблице.

Таблица 1. Значения силы отслаивания (A) по Т-тесту ASTM 1876-01 для различных пар исходных и модифицированных полимеров

Образец		A , Н/м		
		ЭД-20	ЭВА	ПУ
ПЭТФ/ПТФЭ	Без обработки	10 ± 1	10 ± 1	10 ± 1
	Обработка в плазме	160 ± 19	233 ± 16	280 ± 24
ПЭТФ/СВМПЭ	Без обработки	28 ± 3	20 ± 2	22 ± 2
	Обработка в плазме	283 ± 25	461 ± 32	470 ± 30

ПЭТФ/ПЭТФ	Без обработки	10±1	197±15	139±14
	Обработка в плазме	231±20	533±47	566±45
ПИ/ПИ	Без обработки	15 ± 1.2	87 ± 6	101 ± 13
	Обработка в плазме	170 ± 23	210 ± 16	589 ± 41
ПТФЭ/ ПТФЭ	Без обработки	10±1	5±0.5 (ЦЭ)	10±1
	Обработка в плазме	160±19	190±14 (ЦЭ)	290±26
ПЭТФ/ПИ	Без обработки	10±1	205±16	142±13
	Обработка в плазме	261±21	610±51	550±47

Видно, что адгезия во всех исследованных парах исходных полимеров очень низкая, величина A составляет 10–30 Н/м. Обработка в плазме приводит к многократному (в 4–30 раз) росту адгезии для всех представленных полимеров и адгезивов. Следует также отметить, что величина силы отслаивания зависит от природы использованного адгезива.

Проведенные нами ранее исследования показали, что воздействие разряда постоянного тока приводит к существенным изменениям химической структуры и морфологии поверхности модифицированных полимеров [3, 4, 8, 9]. Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии было установлено, что на поверхности полимеров появляется значительное количество кислородсодержащих групп, с помощью методов атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии найдены существенные изменения ее морфологии, в том числе увеличение среднеквадратичной шероховатости. По-видимому, именно с этими факторами связано многократное увеличение адгезии модифицированных в плазме пленок полимеров.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion / K.L. Mittal, Utrecht (The Netherlands): VSP, 2009. 394 p.
2. Поциус, А. Клеи, Адгезия, Технология склеивания / А. Поциус. – С-Пб.: Профессия, 2007. 376 с.
3. Gilman, A.B. Piskarev M. S., Yablokov M. Yu., Kuznetsov A. A., Surface Modification of Polyfluoroolefine Films by Glow Discharge // Rus. J. General Chem., 2015, vol. 85. №. 5. P. 1302-1310.
4. Гильман, А.Б. Демина Т.С., Тимашев П.С., Плазмохимическое модифицирование поверхности для регулирования биосовместимости полимерных материалов. Методики и установки // Перспективные материалы, 2019. № 1. С. 5-19.
5. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV / Под ред. академика Фортова В.Е.. 2000. М.: Наука-Интерпериодика, 613 с.
6. Яблоков М.Ю., Соколов И.В., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А., Определение толщины модифицированного слоя пленки политетрафторэтилена, обработанной в тлеющем разряде // Химия высоких энергий, 2013, том 47. № 1. С. 76-77.
7. Rychkov D., Yablokov M., Rychkov A., Chemical and physical surface modification of PTFE films – an approach to produce stable electrets // Appl. Phys. A, 2012, vol. 107. № 3. P. 589–596
8. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А., Адгезионные свойства клеевых соединений пленок политетрафторэтилена, модифицированных в низкотемпературной плазме // Клеи, герметики, технологии, 2016, № 10. С. 15-17.
9. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Гатин А.К., Гайдар А.И., Куркин Т.С., Кузнецов А.А. Влияние модифицирования в разряде постоянного тока на свойства поверхности, химическую структуру и морфологию пленок полиэтилентерефталата // Химия высоких энергий, 2019, том 57. № 1. С. 64–70.

ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ВЕРОЯТНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИБРАЦИОННЫХ СИГНАЛОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЭРГОДИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
ASSESSMENT OF THE ACCURACY FOR THE PROBABILITY CHARACTERISTICS OF VIBRATION SIGNALS USING ERGODIC THEORY

Правоторова Е.А.¹, Скворцов О.Б.^{1,2}

Pravotorova E.A., Skvorcov O.B.

¹Россия, ФГБУ ИМАШ им. А.А. Благонравова РАН, pravotorova@bk.ru

²Россия, НТЦ «Завод балансировочных машин», skv@balansmash.ru

Вибрационные сигналы в элементах энергетического оборудования представляют собой случайные процессы, и их анализ требует использования статистической обработки результатов измерения. Часто проведение таких измерений связано с ограниченным количеством исследуемых объектов или с ограничением времени измерения. В первом случае ограничение определяется уникальностью свойств каждого исследуемого энергетического агрегата, а во втором – с необходимостью получения оценок вибрации за минимальное время измерения, например, при использовании результатов оценки вибрации в системе противоаварийной защиты. В этих случаях можно воспользоваться эргодичностью случайных процессов в отношении вибрации. Сами вибрационные сигналы, а также случайные текущие значения оценок их уровня, на практике обычно соответствуют критериям эргодичности, что позволяет воспользоваться при их статистической обработке *теоремой* Биркгофа — Хинчина. В соответствии с этой теоремой для эргодических процессов в исследуемых объектах, при определении их статистических характеристик усреднение по последовательности реализаций для одного объекта эквивалентно усреднению коротких реализаций для ансамбля объектов. Данный метод может быть применен не только к вибрационным процессам в больших энергетических агрегатах, но и при проведении исследований вибрации в электропроводящих элементах генераторов, электродвигателей и трансформаторов. При выполнении статистического анализа случайных вибрационных процессов, оцениваемых как по усредненным, так и по экстремальным параметрам, необходимо убедиться, что процессы соответствуют критериям эргодичности, а также использовать оценки требуемого количества выборочных значений, зависящих от заданной достоверности и точности измерений. Соответствие критериям эргодичности проверяется по оценкам стационарности первого и второго моментов (арифметического среднего и дисперсии), а также по сходимости к нулевому значению выборочных оценок автокорреляционных функций исследуемых процессов. Описываемая методика была успешно опробована при исследовании как данных натурных измерений вибрации на реальных объектах, так и применительно к модельным случайным вибрационным сигналам, которые могут быть использованы при математическом анализе различного энергетического оборудования.

Возбуждение ударных и колебательных процессов в элементах мощного энергетического оборудования связано с прохождением через электропроводящие элементы шин и обмоток импульсных токов высокой плотности. Спектр вибрационных сигналов при этом имеет сложный характер и в нем присутствуют случайные составляющие [1]. Случайный характер вибрационных сигналов связан с комплексным динамическим воздействием механических, аэро- и гидро- динамических и электрических процессов. Относительно низкая прочность электропроводящих материалов требует особого внимания при оценке вибрационной устойчивости электропроводящих элементов. При этом сложное энергетическое оборудование часто является уникальным и вибрационные характеристики даже однотипных агрегатов имеют существенные различия. Это ограничивает возможности применения статистических методов для создания норм допустимых уровней вибрации. Такие нормы должны корректироваться каждого из контролируемых агрегатов. Это возможно

при выполнении мониторинга благодаря тому, что случайные вибрационные процессы в них обычно соответствуют критериям эргодичности.

Эргодичность случайных вибрационных процессов.

Вопросу об эргодичности случайных вибрационных процессов обычно посвящено относительно мало внимания в публикациях, посвященных вопросам анализа стохастических вибраций [2]. Следует отметить, что эргодичность вибрационных сигналов используют при оценках вибрационных процессов по максимальным (пиковым) выборочным значениям [3], а также для оценки временных интервалов формирования выборочных оценок [4].

Механические колебания проводников при пропускании импульсных токов рассмотрены в [5]. Физические причины возникновения деформаций в проводниках связаны с тепловыми эффектами, эффектами взаимодействия с внешним и собственным магнитными полями проводников [6, 7].

При выполнении исследований вибраций проводящих элементов необходимо оценить соответствие таких процессов критериям эргодичности [8-10]. Анализ стационарности процессов. Стационарным в широком смысле называется процесс для которого математическое ожидание $m_x(t)$ и дисперсия $D_x(t)$ постоянны, а корреляционная функция $K_x(t_1, t_2)$ зависит только от разности $\tau = t_1 - t_2$:

$$m_x(t) = m_x = const; (1)$$

$$D_x(t) = D_x = const; (2)$$

$$K_x(t_1, t_2) = K_x(t_1 - t_2) = K_x(\tau). (3)$$

Стационарная случайная функция обладает эргодическим свойством, если ее характеристики (математическое ожидание m_x , дисперсия D_x и корреляционная функция $K_x(\tau)$), полученные на совокупности реализаций, рассчитаны как соответствующие средние по времени по одной реализации той или иной продолжительности.

Продолжительность реализации определяется требуемым уровнем точности получаемых результатов измерения вибрации.

При достаточно большом T математическое ожидание стационарного эргодического процесса:

$$m_x = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt; (4)$$

дисперсия:

$$D_x = \frac{1}{T} \int_0^T [x(t) - m_x]^2 dt; (5)$$

корреляционная функция:

$$K_x(\tau) = \frac{1}{T - \tau} \int_0^{T-\tau} [x(t) - m_x][x(t + \tau) - m_x] dt. (6)$$

Для математического ожидания состоятельной, несмещенной и эффективной оценкой является среднее арифметическое значений n :

$$m_x = \sum_{i=1}^n x(t_i) / n. (7)$$

Для дисперсии D_x оценкой, обладающей указанными свойствами, является величина:

$$D_x = \sum_{i=1}^n [x(t_i) - m_x]^2 / (n - 1). (8)$$

Аналогично можно вычислить корреляционную функцию:

$$K_x(pT/n) = (n - p)^{-1} \sum_{i=1}^{m_p} x(t_i - m_x) \cdot x(t_{m_p} - m_x); (9)$$

где m – количество точек t_1, t_2, \dots, t_m ; p – меняющееся значение параметра ($p=1, \dots, m$).

Оценка требуемой длины реализации. Количество точек рассматриваемой реализации эргодического процесса, определяющее ее продолжительность, находится аналогично вычислению количества реализаций случайного процесса в зависимости от необходимого уровня точности получаемых результатов.

Оценим количество точек, необходимых для оценки среднего значения, определяемого по формуле (7). В силу центральной предельной теоремы при достаточно больших значениях n среднее арифметическое будет иметь распределение близкое к нормальному, с математическим ожиданием a и дисперсией σ^2/n . Поэтому получаем:

$$P\left(\frac{m_x - Mm_x}{\sigma/\sqrt{n}} < \frac{\varepsilon}{\sigma/\sqrt{n}}\right) \approx \Phi\left(\frac{\varepsilon}{\sigma/\sqrt{n}}\right); \quad (10)$$

где $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$ - функция Лапласа, ε - точность неравенства.

Задаваясь определенной вероятностью P можно найти по таблицам нормального распределения t_p , удовлетворяющее уравнению $\Phi(t)=P$, где

$$t_p = \varepsilon / (D - \sigma/\sqrt{n}). \quad (11)$$

Отсюда доверительная оценка m_x примет вид

$$P(|m_x - Mm_x| < \varepsilon) = t_p \sigma / \sqrt{n}. \quad (12)$$

Поэтому точность

$$\varepsilon = t_p \sigma / \sqrt{n}. \quad (13)$$

Решая (13) относительно n получаем

$$n = t_p^2 \sigma^2 / \varepsilon^2. \quad (14)$$

При $P=0,997$ формулы (13) и (14) примут вид:

$$\varepsilon = 3\sigma / \sqrt{n}; \quad (15)$$

$$n = 9\sigma^2 / \varepsilon^2. \quad (16)$$

Зависимость величины ε от n и σ представлена на рис. 1.

Аналогично может быть построен доверительный интервал для дисперсии и корреляционной функции и таким образом можно оценить необходимое количество продолжительности реализации.

Поскольку вибрационные процессы являются знакопеременными, при оценке стремления их корреляционной функции к нулевому значению удобнее контролировать уменьшение огибающей. Как показывают экспериментальные данные величина огибающей начиная с некоторого значения задержек τ_m становится меньше уровня определяемого уровнем шумов. Временной интервал соответствующие таким задержкам можно рассматривать как оценку по времени длительности одной реализации.

Эргодичность параметров, характеризующих вибрацию. Одиночные реализации с длительностью большей, чем τ_m для эргодических процессов по существу можно считать независимыми. Это позволяет с одной стороны оценить минимальное время формирования таких оценок, что важно для обеспечения минимизации времени срабатывания систем противоаварийной защиты при мониторинге вибрации. С другой стороны, как следствие теоремы Birkhoff–Khinchin для эргодических сигналов последовательность таких реализаций

во времени можно рассматривать как эквивалент ансамбля однотипных агрегатов. Это обеспечивать возможность использовать оценки уровня вибрации для формирования порогового допустимого уровня вибрации в системе защитного отключения. Необходимо отметить, что в качестве оценок можно и желательно использовать не оценки среднего, такие как средние квадратичные оценки, а пиковые оценки, например размах вибрации на интервале τ_m . Это существенно, поскольку с одной стороны вибрационные сигналы для электропроводящих элементов имеют вид затухающих колебаний отклика на импульсное воздействие. С другой стороны как сами вибрационные сигналы, так и экстремальные и средние оценки для них можно рассматривать как случайные процессы, соответствующие критериям эргодичности [11].

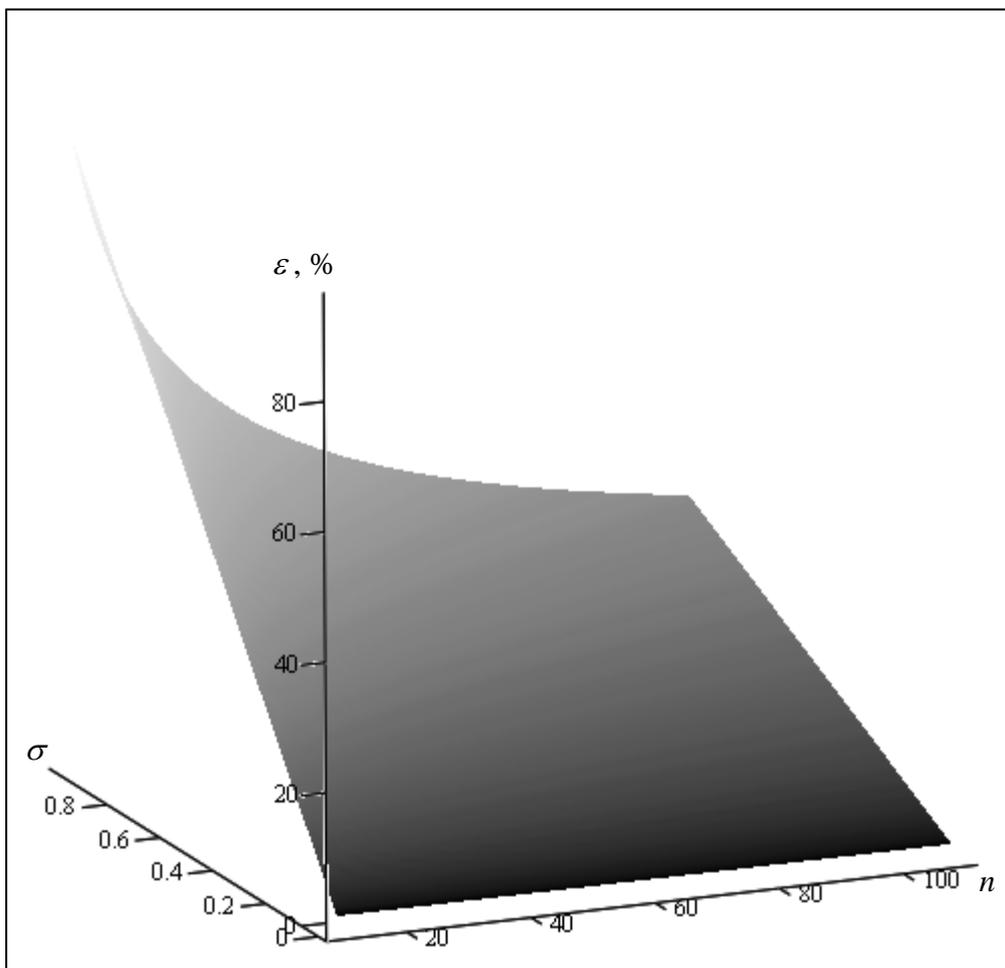


Рис.1 Зависимость относительной погрешности оценок вибрации от числа n выборочных значений и среднего квадратичного отклонения оценок σ .

Выводы. Получение оценки эргодичности случайных вибрационных процессов и процессов в виде временных рядов оценок их уровня, как средних, так и пиковых в процессе вибрационного мониторинга оборудования позволяет обоснованно сформировать критерии необходимой длительности единичных реализаций, минимизировав их и сократив минимальное время отклика на их статистически значимое изменение. Такие оценки могут быть использованы для обоснованного задания допустимых пороговых уровней вибрации в системах мониторинга, формируемых для каждого из сложных объектов контроля.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Trunin E S and Skvortsov O B 2010 Operational monitoring of the technical condition of hydroelectric plants *Power Technology and Engineering* 44 4 pp 314–321.
2. Kelly S G 2012 *Mechanical vibrations. Theory and applications* (University of Akron Cengage Learning) p 898.
3. Iwankiewicz R and Nielsen S R K 1999 *Vibration theory* Advanced methods in stochastic dynamics of non-linear systems (Aalborg dept. of building technology and structural engineering, Aalborg University) 4 9915 p 278.
4. Newland D E 2005 *An introduction to random vibrations, spectral & wavelet analysis* (3 ed. Dover Publications) p 508.
5. Troickij O A, Skvorcov O B Pravotorova E A and Stashenko V I 2018 Analysis of the relationships for the vibrational response to the excitation of vibro-acoustic processes in conductors from the action of a pulsed current. *15th International School-Conference "New materials – materials of innovative energy: development, characterization methods and application"*, *KnE Materials Science* 2018 pp 611–620.
6. Troitskii OA, Skvortsov O B and Stashenko V I 2018 Measurements of vibrations produced by current pulses in elements of electrical equipment *Russian electrical engineering* 89 3 pp 143–146.
7. Troitskiy O A, Skvortsov O B and Stashenko V I 2017 Generation of mechanical vibrations in metal samples by the use of the pinch effect *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 218 pp 1–6.
8. Cornfeld I P, Fomin S V and Sinai Y G 2012 *Ergodic theory* (Springer) p 486.
9. Hasselblatt B 2011 *Dynamics, ergodic theory and geometry* (Cambridge university press Reissue ed) p 336.
10. Gray R M 2010 *Probability, random processes, and ergodic properties* (Information systems laboratory electrical engineering department Stanford university Springer New York) 2 p 217.
11. Pravotorova E A and Skvortsov O B 2015 *Modelling of vibration tests of winding elements of power electric equipment* *J of machinery manufacture and reliability* 44 5 pp 479–484.

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЙ СТЕНД РЕГИСТРАЦИИ СИГНАЛОВ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ПРИ ОБРАБОТКЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ MEASURING STAND OF REGISTRATION OF ACOUSTIC EMISSION SIGNALS DURING PROCESSING OF STRUCTURAL MATERIALS

Пронин А.И.¹, Щелкунов Е.Б.¹, Мыльников В.В.²
Pronin A.I., Shchelkunov E.B., Mylnikov V.V.

¹ Россия, Комсомольский-на-Амуре государственный технический университет, e-mail
mdsov@knastu.ru

² Россия, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, e-mail
mrmylnikov@mail.ru

Основной задачей машиностроительных предприятий в современных условиях является выпуск конкурентоспособной продукции отвечающей требованиям минимальный себестоимости и высокого качества выпускаемых изделий.

При таких требованиях к машиностроительным предприятиям актуальной задачей становится разработка и внедрение новых и прогрессивных методов обработки. К таким методам обработки можно отнести твердое точение [1]. Твердое точение выполняется на повышенных режимах обработки. Процесс обработки закаленных сталей с твердостью больше 50 HRC при котором наблюдаются признаки твердого точения сопровождается выделением

большого количества тепла переходящего в стружку и снижением сил резания из-за пластификации (разупрочнения) поверхностного слоя обрабатываемой заготовки и как следствие снижение сил резания в зоне обработки. Поэтому остается открытым вопрос о значениях сил резания соответствующих твердому точению закаленных сталей разной твердости.

Для решения таких задач был разработан экспериментальный стенд на базе станка модели 1К625 (рис.1). Стенд предназначен для регистрации и обработки сигналов, поступающих от резца при токарной обработке. В состав стенда входит токарный станок 1К625, стенд лабораторный для исследования режимов резания при токарной обработке модели STD.201-2, ПЭВМ, соединительные провода (рис. 1).

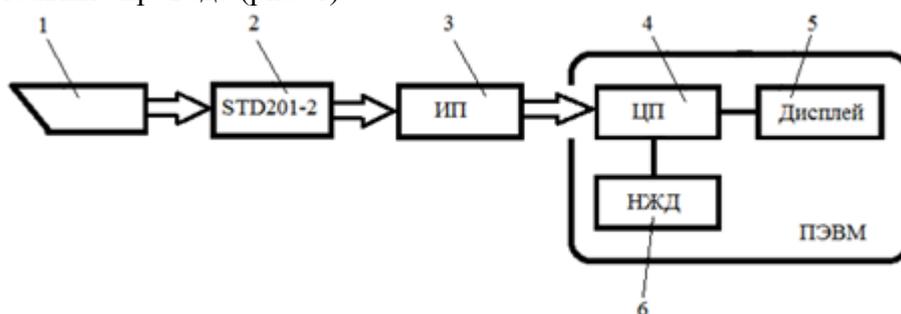


Рис.1 Схема стенда для сбора и регистрации сигнала: 1-токарный резец, 2- стенд лабораторный для исследования режимов резания при токарной обработке модели STD.201-2, 3-измерительный преобразователь, 4-центральный процессор, 5-дисплей, 6-накопитель на жестком диске.

В качестве измерительного преобразователя используются динамометры составляющих силы резания осевой F_x , радиальной F_y и тангенциальной F_z , которые передают сигналы динамических нагрузок. Динамические сигналы поступают от резца, оснащенного сменной пластиной.

В качестве платы сбора данных используется интерфейсный блок, который предназначен для сбора электрических сигналов с комплекса датчиков STD 201-2, преобразования их в формат high-speed USB 2.0 и передачи на USB порт ПЭВМ. Интерфейсный блок представляет собой блочную конструкцию и состоит из электронных блоков производства фирмы National Instruments.

Для проведения экспериментов использовались проходные резцы с механическим креплением сменных многогранных пластин. Державки резцов сечением 20x20 для закрепления в резцедержателе динамометра модели STD 201-2. Геометрические параметры резцов $\gamma=-8^\circ$; $\alpha=8^\circ$; $\lambda=5^\circ$.

В экспериментах использовались заготовки диаметром $\varnothing 110$ мм длиной 350 мм, выполненные из сталей различных марок. Влияние износа режущей пластины на результаты минимизировано: при каждом проходе меняется режущая грань пластины.

Эксперимент проводили в следующей последовательности. Заготовку зажимали в 3-х кулачковом патроне станка 1К625 и поджимали задним центром. Резец закрепляли в резцедержателе стенда лабораторного для исследования режимов резания при токарной обработке модели STD.201-2

Обработка производилась при частотах вращения, обеспечивающих нормальные и высокие скорости резания для данного материала. Динамические сигналы, поступающие от резца в динамометры F_x , F_y , F_z , обрабатывались интерфейсным блоком и переводились в электрические сигналы. Электрический сигнал поступал в системный блок компьютера. На жесткий диск записывались числовые значения составляющих силы резания.

Работа с интерфейсным блоком осуществлялась с помощью программы STEND, позволяющей записывать электрический сигнал сразу по двум каналам (внешний и внутренний) с частотой дискретизации 25 000 отсчетов/с.

Данные о сигнале отображались на мониторе в виде графика, на который выводились кривые нагрузок по осям X, Y, Z. Для каждой из кривой записывалось 2500 точек в интервале 0,1 с по оси абсцисс. На оси ординат отображалась шкала динамической нагрузки в размерности кгс.

Полученный результат, с помощью программы STEND, сохраняли в Excel-файле, заменяя графическое изображение числовыми данными. В Excel-файле в шести колонках выводился временной диапазон, от начала обработки (момента врезания резца в заготовку) и до окончания обработки, и соответствующие ему значения составляющих силы резания. Значения каждой из составляющих силы резания были приведены к среднему. Для проверки достоверности результатов, эксперимент повторяли три раза. В Excel-файл выводилось более десяти тысяч значений для каждой составляющей силы резания. В данном случае имеет место закон больших чисел, который утверждает, что эмпирическое среднее достаточно большой конечной выборки из фиксированного распределения близко к теоретическому среднему этого распределения [2]. Следовательно, если значение составляющей силы резания изменить, то это не повлияет на общее среднее значение. Поэтому длину значений разбивали на пять участков, по которым считались средние значения составляющих силы резания.

Таким образом, для каждого обрабатываемого материала можно подобрать диапазон скоростей, когда все составляющие силы резания равны минимальной величине. Эти скорости резания можно назвать оптимальными скоростями резания, при которых будет обеспечиваться высокая точность и качество обработки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Пронин А.И, Мыльников В.В, Чернышов Е.А., Причины низкой работоспособности пластин из режущей керамики при твердом точении//Материаловедение, 2014, № 5. С.13-15.
2. Кремер Н.ш., Теория вероятности и математическая статистика. М.: ЮНИТИ ДАНА, 2009. 552 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ "ВИБРОСКОРОСТНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ» МАТЕРИАЛА И КОНСТРУКЦИИ - СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЧАСТЬ ПРОБЛЕМЫ ДИАГНОСТИКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ

DETERMINING THE EXISTENCE OF THE "FATIGUE FAILURE VIBRATION VELOCITY CHARACTERISTICS" FOR A MATERIAL AND A STRUCTURE. A PART OF THE FATIGUE FAILURE DIAGNOSTICS AND PREDICTION PROBLEM

Овчинников И.Н.¹, Артемьев А.В.², Бакулин Д.В.², Бакулин В.Н.^{1,2,3}, Резниченко В.И.², Репинский В.В.^{1,4}

Ovchinikov I.N.¹, Artem'ev A.V., Bakulin D.V., Bakulin V.N., Reznichenko V.I., V. V. Repinskii^{2,4}

¹Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана,

²Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)

³Россия, Институт прикладной механики Российской Академии наук,

vbak@yandex.ru

Выявление существования "виброскоростной характеристики усталостного разрушения» материалов и конструкций актуально в авиа-, вертолето-, ракетостроении и многих других отраслях [1-8], когда весовое совершенство конструкций играет первостепенное значение. Определение "виброскоростной характеристики усталостного разрушения» материалов и конструкций является важной проблемой, от решения которой зависит повышение надежности изделий, и составляющей частью диагностики и прогнозирования усталостного разрушения. Эти задачи рассматриваются в докладе.

Под руководством и при непосредственном участии Овчинникова И.Н. был разработан экспериментальный комплекс для выявления существования "виброскоростной характеристики усталостного разрушения» материалов и конструкций.

Проведены испытания на усталость образцов материала из сплава алюминия АМг6Б на моно- и полигармонических, случайных узко- и широкополосных режимах виброн нагружения при постоянной величине деформации. Проведен анализ результатов исследований.

Выявление существования "виброскоростной характеристики усталостного разрушения» материала и конструкции тесно связано с исследованием свойств «собственных полос спектра» механических систем [1-9].

Ви́броскоростная характеристика усталостного разрушения» материала и конструкции позволит диагностировать и прогнозировать усталостное разрушение по измерению виброскорости подобно «деформационной характеристике усталостного разрушения» материала и конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-08-01512-а

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Овчинников И.Н. Виброиспытания, диагностика и прогнозирование усталостного разрушения. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2004. 128 с.
2. Ovchinnikov I. N., Stepnev V. A., Brancevich P. Y. Authenticity of the equivalent vibration tests// Proceedings 19 International Congress on Sound and Vibration. Vilnius, Lithuania, 2012. 8-12 July
3. Овчинников И.Н., Ермишкин В.А. Достоверность результатов испытаний на вибрацию. Диагностика и прогнозирование усталостного разрушения // Вестник Самарского аэрокосмического университета им. академика С.П. Королева, № 3 (34), Ч.1, 2012. С. 377-384
4. Ovchinnikov I.N. A new property of the mechanical systems – own spectrum bands // Proceedings 22 International Congress on Sound and Vibration. Florence, Italy, 12-16 July, 2015.
5. Овчинников И.Н., Степнев В.А. Бесконтактный емкостной датчик изгибных деформаций. Система автоколебательного режима испытаний // Международный научно-технический сборник «Надежность и долговечность машин и сооружений». Институт проблем прочности им. Г.С. Писаренко НАН Украины. Вып. 40, 2015. С. 51-59.
6. Овчинников И.Н. Диагностика усталостного разрушения материала через достоверность результатов испытаний на вибрацию. Материалы XII Международной конференции по Прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (NPNJ'2018), посвященной памяти академика Ю.А. Рыжова. 24-31 мая 2018 г. Алушта, Крым. МАИ. 2018. С.425-427
7. Овчинников И.Н. Прогнозирование остаточного ресурса долговечности, диагностика усталостного разрушения// ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ II. С. 244-248

8. Овчинников И.Н., А.В.Артемьев, В.Н. Бакулин, Д.В. Бакулин, И.Д.Неутов, В.И. Резниченко, В.В Репинский, Санжаровский А.Ю. Виброскоростная характеристика усталостного разрушения материала и конструкции. // Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019), 23-31 мая 2019 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2019, С.308-310
9. И.Н.Овчинников, А.В.Артемьев, В.Н. Бакулин, Д.В. Бакулин, И.Д.Неутов, В.И. Резниченко, В.В Репинский, А.Ю.Санжаровский. Собственные полосы спектра механических систем при нагружении широкополосной случайной вибрацией// Материалы XXI Международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2019), 23-31 мая 2019 г., Алушта. М.: Изд-во МАИ, 2019, С.310-311.

**ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КЕРАМИКИ $ZrO_2 - Y_2O_3$ В УСЛОВИЯХ
ДИАМЕТРАЛЬНОГО СЖАТИЯ
DEFORMATION BEHAVIOR OF $ZRO_2 - Y_2O_3$ CERAMICS UNDER DIAMETRAL
COMPRESSION**

Саблина Т.Ю.¹, Севостьянова И.Н.¹, Горбатенко В.В.¹, Рыжова Л.Н.¹, Молчунова Л.М.¹,
Кульков С.Н.^{1,2}

Sablina T.Yu., Sevostyanova I.N., Gorbatenko V.V., Ryzhova L.N., Molchunova L.M., Kulkov
S.N.

¹ Россия, Федеральное государственное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, sabtat@ispms.tsc.ru

²Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Kulkov@ispms.tsc.ru

В качестве инструмента регистрации процессов происходящих в материалах при различных видах воздействия широкое практическое распространение получили оптические методы [1,2]. В настоящее время наиболее перспективным методом исследования характера деформации материалов является метод цифровой корреляции изображения (КЦИ). Одним из преимуществ метода КЦИ является возможность проведения анализа эволюции картин макроскопической локализации деформации в процессе активного нагружения, как при малых, так и при больших значениях деформаций, что позволяет исследовать широкий класс материалов, включая металлы и сплавы, композиционные материалы, горные породы, керамики [2-5]. Исследование макроскопического деформационного поведения керамических материалов, не проявляющих в обычных условиях пластической деформации, остается актуальной задачей современного материаловедения в плане понимания происходящих в них процессов и прогноза их поведения в условиях механического воздействия.

Целью данной работы было исследование деформационного поведения керамики на основе диоксида циркония при испытаниях образцов на диаметрально сжатие методом цифровой корреляции изображения.

Экспериментальные образцы изготавливали из порошка ZrO_2 , стабилизированного 5.5 вес.% Y_2O_3 , марки ЦрОИ-5.5 традиционными методами порошковой металлургии: прессованием с последующим высокотемпературным спеканием. Пористость спеченных образцов не превышала 4 ± 0.5 %. Средний размер пор составлял $4.1 \mu m$, а зерна – $1.1 \mu m$. Фазовый состав спеченной керамики представлен высокотемпературными тетрагональной и кубической фазами диоксида циркония в соотношении 80:20, что соответствует [6]. Диаметрально сжатие керамических образцов осуществляли на испытательной машине Instron-1185 при скорости перемещения подвижной платформы 0.1 mm/min с автоматической записью диаграммы нагружения «нагрузка – перемещение» с учетом жесткости системы нагружения. Расчет напряжений проводили согласно [7]. Измерение полей смещений проводили методом цифровой корреляции изображений [3]. В качестве реперов использовали спекл-структуру, сформированную при освещении поверхности когерентным светом полупроводникового лазера с длиной волны 635 nm и мощностью 15 mW . Методика расчета компонент тензора дисторсии по полученным векторам смещений подробно описана в [8]. Схема проведения эксперимента с указанием анализируемых областей показана на рисунке 1. Для анализа кинетики процесса эволюции картин макролокализации деформации в процессе нагружения на исследуемой поверхности в центральной части образца выделяли области (4) и (5).

Рентгеноструктурный анализ фрагментов разрушенного образца после испытаний проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с фильтрованным $SiK\alpha$ излучением с шагом сканирования 0.05 град и экспозицией на каждой точке 10 сек. Значения размеров областей когерентного рассеяния (D) и микроискажений кристаллической решетки ($\langle \epsilon \rangle$) рассчитывали по формуле Селякова-Шерера [9], которые пересчитывали в микронапряжения (напряжения II рода) с соответствующим модулем упругости.

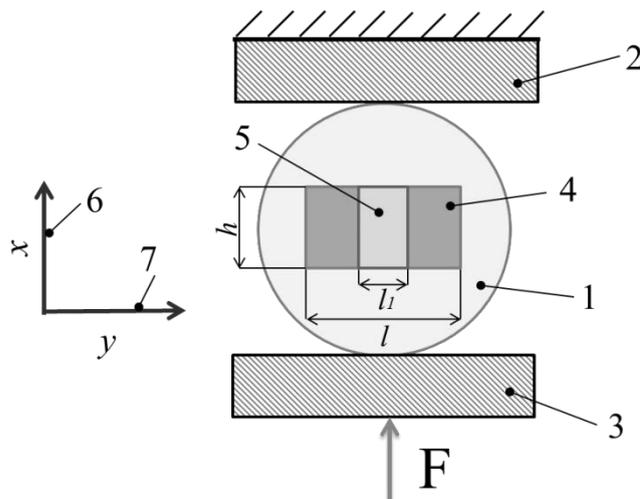


Рис.1 Схема нагружения образца: 1 – образец; 2 – неподвижная платформа испытательной машины; 3 – подвижная платформа; 4 – анализируемая область измерения полей локальных деформаций; 5 – анализируемая область регистрации усредненных локальных деформаций во времени; 6 — продольная ось деформируемого образца (x); 7 — поперечная ось деформируемого образца (y).

На рисунке 2,а приведена характерная диаграмма «напряжение – перемещение», полученная при испытаниях на диаметрально сжатие.

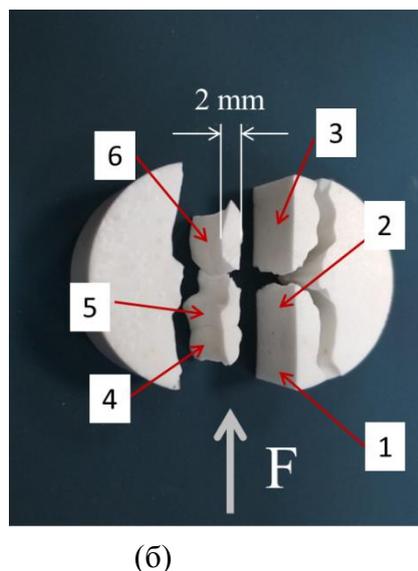
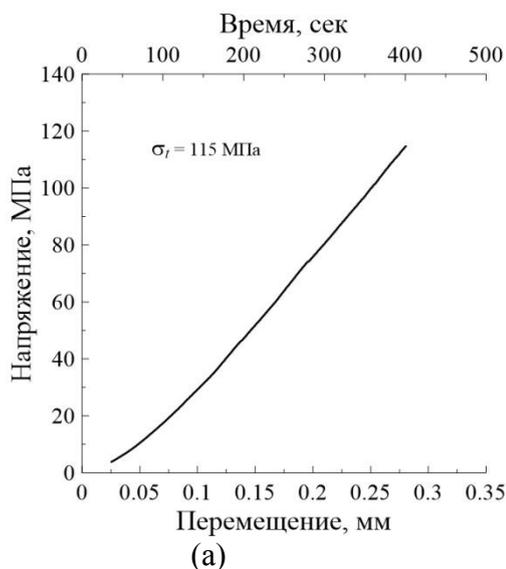


Рис.2 Характерная деформационная кривая в координатах «напряжение – перемещение» (а) и фрагменты разрушенного экспериментального образца диоксида циркония после испытаний на диаметрально сжатие (б).

Проведенный анализ диаграмм «напряжение – перемещение» показал, что образцы деформировались упруго вплоть до разрушения, а предел прочности составил 115 ± 15 МПа. При нагружении образцы демонстрировали типичное для хрупких материалов поведение. При разрушении образцов наблюдали формирование нескольких магистральных трещин, параллельных оси приложения нагрузки, рисунок 2(б). В работе были получены пространственно-временные картины локализации деформации ϵ_{xx} и ϵ_{yy} – вдоль и, соответственно, поперек оси нагружения деформируемого образца, рисунок 3.

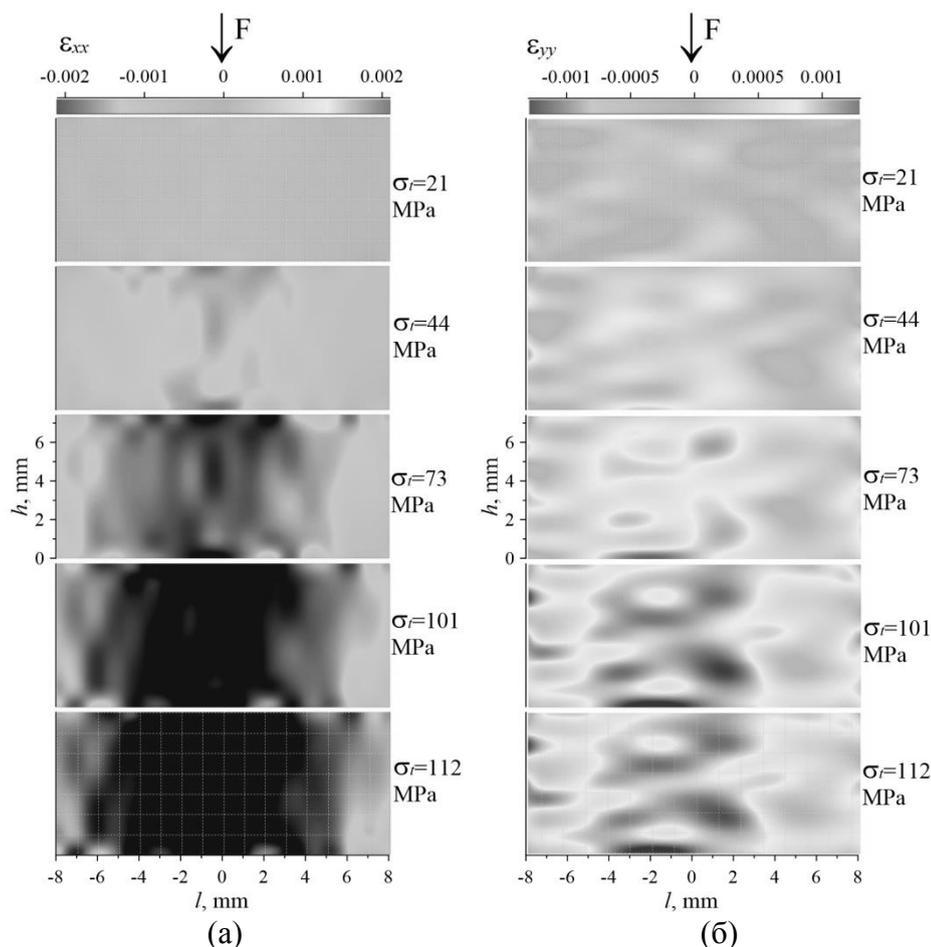


Рис.3 Распределение деформации ε_{xx} (а) и ε_{yy} (б) в зоне анализа для различных уровней средних макронапряжений.

Анализируя картины распределения локальных деформаций установлено, что после 100 секунд съемки, когда среднее напряжение превышает 20 МПа наблюдаются неоднородные поля деформаций. Дальнейшее увеличение нагрузки приводит к формированию неравномерного распределения деформаций как ε_{xx} , так и ε_{yy} . Полученные картины распределения локальных деформаций ε_{xx} и ε_{yy} при увеличении нагрузки на образец свидетельствуют о том, что деформация диоксида циркония протекает макроскопически локализованно, причем объем материала вовлеченного в подобную деформацию монотонно увеличивается. С увеличением нагрузки общая деформация вдоль оси сжимающих напряжений составила около 0.3%, а вдоль оси растягивающих напряжений меньше и равна 0.12%.

Установлены зависимости интегрального прироста деформации ε_{xx} , в области сжимающих напряжений и ε_{yy} в области растягивающих напряжений от времени испытания, рассчитанные по анализируемой области (5), рисунок 1. На основании дифференцирования кривых накопления деформации ε_{xx} и ε_{yy} были построены графики зависимости скоростей деформации от времени нагружения. Из полученных зависимостей определено, что скорость деформации образца меняется во времени. Наблюдается скачкообразное немонотонное увеличение скорости деформации в продольном направлении оси x до 350 секунд испытания, после чего скорость деформации меняет знак на противоположный. То есть, непосредственно перед разрушением происходит резкое изменение (уменьшение) скорости деформации вдоль оси сжимающих напряжений x . В поперечном направлении оси y выделено три зоны увеличения скорости деформации, соответствующие временным периодам с максимумами

110, 280 и 380 сек, что соответствует напряжениям ≈ 21 МПа, ≈ 73 МПа и ≈ 112 МПа на кривой нагружения. А также наблюдается резкое уменьшение скорости деформации во временном интервале 300 – 350 сек, что соответствует напряжению ≈ 90 МПа на кривой нагружения (минимум скорости деформации). Изменение (падение и рост) скорости деформации на стадии упругой деформации может быть обусловлено мартенситным превращением тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную под воздействием приложенных напряжений в процессе нагружения и при разрушении. Для подтверждения, происходящих в материале фазовых превращений с поверхностей разрушения и с лицевой поверхности фрагментов разрушения образца были проведены рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы. Проведенный рентгенофазовый анализ с поверхностей разрушения разных фрагментов (указаны стрелками на рисунке 2,б) разрушенного образца показал, что на них наблюдается образование моноклинной фазы, свидетельствующее о прохождении фазового превращения под действием приложенных напряжений. Из таблицы 1 видно, что количество образовавшейся моноклинной фазы, определенное с разных поверхностей излома, изменяется от 15.7 до 19.4 %. Размер областей когерентного рассеяния (D) и микроискажения кристаллической решетки ($\langle \varepsilon \rangle$), рассчитанные для тетрагональной и моноклинной фаз диоксида циркония с поверхностью разрушения, так же отличаются по своим значениям от исходного состояния (Таблица 1).

Таблица 1. Количество моноклинной фазы (C_m) с разных участков разрушения и микроструктурные параметры тетрагональной и моноклинной фазы диоксида циркония

№ участка	C_m , %	$D \text{ ZrO}_2(m)$ (-111), нм	$D \text{ ZrO}_2(t)$ (111), нм	$\varepsilon \times 103$ $\text{ZrO}_2(t)$ (004)	Микронапряжения (004), МПа
Исходное состояние	0	-	51.1	1.03	206
1	17.4	27.3	40.8	1.301	260.2
2	15.7	27.8	43.8	1.597	319.4
3	15.7	30.6	44.3	1.462	292.4
4	16.4	31.3	47.3	1.218	243.6
5	17	30.4	43.8	1.476	295.2
6	19.4	30.1	47.8	1.443	288.6

Наблюдается уменьшение D тетрагональной фазы по сравнению с исходным состоянием после спекания, а микронапряжения (напряжения II рода) на всех фрагментах разрушенного образца значительно выше, чем в исходном состоянии. Характерно, что размеры элементов на картине разрушения порядка 2-2.5 μm , что совпадает с размерами зон локализации деформации. При этом микронапряжения, определенные на разных поверхностях разрушения фрагментов отличаются и варьируются в интервале 244-319 МПа, по-видимому, в соответствии с возникающей неоднородностью деформации.

Из приведенных на рисунке 4 данных видно, что по всей лицевой поверхности разрушенного фрагмента, также как и на поверхности разрушения, наблюдаются изменения, как в ОКР, так и в микродисторсии тетрагональной фазы диоксида циркония. Обнаружено, что с удалением от центра образца, области когерентного рассеяния увеличиваются, а микронапряжения наоборот уменьшаются. В центральной части образца, где при диаметральном сжатии формируются максимальные растягивающие напряжения фиксируются минимальные размеры кристаллитов тетрагональной фазы и максимальные микронапряжения решетки. Полученные данные также свидетельствуют о неравномерном распределении локальных напряжений в образце при деформации.

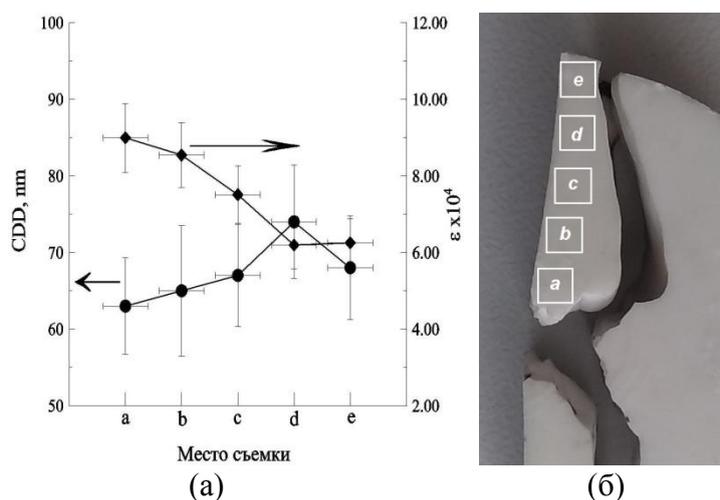


Рис.4 Размер областей когерентного рассеяния и микродисторсия тетрагональной фазы диоксида циркония (а), полученные с разных участков (б) лицевой поверхности разрушенного фрагмента образца.

В работе установлено, что накопление деформаций ε_{xx} и ε_{yy} при испытаниях керамических образцов ZrO_2 (Y_2O_3) в условиях диаметрального сжатия неоднородно по образцу. При этом происходит изменение микроструктурных параметров, таких как размер областей когерентного рассеяния тетрагональной фазы и микронапряжений, реализуется тетрагонально-моноклинное превращение и эта локализация коррелирует с зафиксированной неоднородностью возникающих в объеме материала микронапряжений.

Работа выполнена в рамках Программы III.23 РАН на 2013-2020 годы, проект III.23.1.2.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Разумовский, И.А. Интерференционно-оптические методы механики деформируемого твердого тела / И.А.Разумовский. – М.: Изд. МГТУ, 2007. – 240 с.
2. Digital speckle pattern interferometry and related techniques / Ed. by P.K. Rastogi, John Wiley & Sons, 2001. – 368 p.
3. Sutton, M.A. Image correlation for shape, motion and deformation measurements / M.A.Sutton, J.-J.Orteu, H.W.Schreier. – Columbia, SC, USA: University of South Carolina, 2009. – 364 p.
4. Третьякова, Т.В. Особенности использования программного обеспечения VIC-3D, реализующего метод корреляции цифровых изображений, в приложении к исследованию полей неупругих деформаций / Т.В.Третьякова // Вычислительная механика сплошных сред. – 2014. – Т. 7, № 2. – С.162-171.
5. Abshirini, M. On the mode I fracture analysis of cracked Brazilian disc using a digital image correlation method / M.Abshirini, N.Soltani, P.Marashizadeh // Optics and Lasers in Engineering. – 2016. - №78. - P.99–105.
6. Matsui, K. Grain boundary segregation-induced phase transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal / K.Matsui, N.Ohmichi, M.Ohgai, H.Yoshida, and Y.Ikuhara // J. Am. Ceram. Soc. - 2003. - V.86, N8. - P.1401–1408.
7. Тимошенко, С.П. Теория упругости / С.П.Тимошенко, Дж. Гудьер, - М.: Наука, 1975. – 757с.
8. Зуев, Л.Б. Автоволновая пластичность. Локализация и коллективные моды / Л.Б.Зуев. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018. -208 с.
9. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, А.Н. Расторгуев, - М.: Металлургия, 1982. - 632 с.

**ЛОКАЛИЗИРОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА ДВОЙНИКУЮЩИХ
ДИСЛОКАЦИЯХ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОПЛАСТИЧНОСТИ
LOCALIZED STATES OF ELECTRONS ON DOLNIKOWSKI DISLOCATIONS IN
TERMS OF ELECTROELASTICITY**

Савенко В.С.¹, Троицкий О.А.²

Savenko V.S., Troickij O.A.

¹Беларусь, Мозырский государственный педагогический университет
им. И.П. Шамякина, Мозырь, savenko-vl@rambler.ru

²Россия, Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва;
oatroitsky@rambler.ru

В течение последних лет активно развиваются физические модели, описывающие влияние внешних энергетических воздействий на физико-механические характеристики металлов с целью их модификации за счет понижения дислокационных потенциальных барьеров и уменьшения стартовых напряжений для срыва дислокаций со стопоров. Предложен один из возможных механизмов электроно-пластического эффекта (ЭПЭ) – при возбуждении локализованных состояний электронов на дислокациях в условиях внешних энергетических воздействий.

Электроны локализуются на положительной части деформационного потенциала дислокаций:

$$\rho_+(r) = \frac{en_0B}{r} \sin\varphi, \quad B = \frac{Z_e b}{2\pi} \left(\frac{1-2\nu}{1-\nu} \right)$$

где φ – угол между векторами ir и v , ν – коэффициент Пуассона, Z_e – заряд иона, b – вектор Бюргерса.

Внешние энергетические воздействия возбуждают локализованные электронные состояния на потенциале, при этом, очевидно, происходит размытие их волновых функций. Увеличение электронной плотности в ядре дислокаций понижает величину потенциального барьера Пайерлса-Набарро. Уменьшением крутизны рельефа этого барьера также объясняется и механизм магнитоэластического эффекта в *NaCl* и *Al*, суть которого заключается в перемещении под действием магнитного поля дислокаций в ненагруженных исследуемых кристаллах. До помещения кристалла в магнитное поле дислокации находятся в равновесии, зависая в дальнедействующем поле внутренних напряжений на локальных барьерах, связанных с точечными дефектами и рельефом Пайерлса. Понижая величину последнего наложением магнитного поля, можно привести дислокации в движение. Однако подобный механизм может быть применим для ионных и ковалентных кристаллов, в металлах же высота барьеров типа Пайерлса-Набарро невелика и величина активационного объема для них на несколько порядков меньше, чем для потенциальных барьеров, создаваемых другими дислокациями и точечными дефектами.

Рассмотрение наиболее вероятных механизмов влияния электромагнитных полей на пластическую деформацию металлов следует проводить с учетом состояния поверхности кристалла, так как возбуждение электронной подсистемы кристалла электромагнитным полем приводит к изменению его поверхностной энергии. При деформациях металлов выше предела

текучести, движущиеся дислокации взаимодействуя со свободной поверхностью, приобретают избыточную свободную энергию, становятся неустойчивыми и стремятся выйти на поверхность кристалла. Следует отметить, что краевая дислокация притягивается к поверхности силой «зеркального изображения», которая определяется медленно меняющимся логарифмическим потенциалом. Вместе с тем выход дислокации на поверхность сопровождается появлением характерной ступеньки. При этом на создание новой ячейки затрачивается энергия $b^2 \cdot \gamma$, где γ – поверхностная энергия. Эта сила распределяется к оси кристалла на полуширину дислокации порядка нескольких b и в непосредственной близости от поверхности может преобладать над силой «зеркального изображения». Поэтому уменьшение поверхностной энергии металла облегчит выход дислокаций одного знака на поверхность и приведет к увеличению скорости пластической деформации и уменьшению деформационного наклепа. В то же время увеличение поверхностной энергии интенсифицирует работу поверхностных источников дислокаций за счет компенсации силы «зеркального изображения».

Проблема влияния состояния поверхности твердых тел, в частности металлов, на их механические и физические свойства в настоящее время, является одной из наиболее актуальных и сложных в физике твердого тела и имеет большое прикладное значение.

В случае металлов, полуметаллов и полупроводников изменение поверхностной энергии может быть достигнуто в результате создания в кристалле поля Холла при одновременном наложении в ортогональных направлениях электрического и магнитного полей.

Проведенные исследования показали, что при деформации двойникованием сосредоточенной нагрузкой в виде алмазного индентора, изменяются характеристики диагонали отпечатка, длины двойниковых лучей и ширины их у устья, число двойников и сдвойникованный объем при плотности тока в 20 А/мм^2 и магнитной индукции в $0,2 \text{ Тл}$ в соответствии с «классическим» электропластическим эффектом, наблюдаемом при плотности тока в 1000 А/мм^2 . Очевидно, что в данном случае плотность электромагнитной энергии в образце меньше на 3-4 порядка. Указанный эффект имеет полярный характер в зависимости от ориентации вектора Холла по отношению к «индентируемой» поверхности.

Поверхностный электрический заряд может оказывать пластифицирующее действие за счет изменения поверхностной энергии. Механические напряжения в кристалле, создаваемые силой Ампера, действуют во всем объеме образца. Поэтому, увеличивая нагрузку на индентор, можно вычлнить вклад импульсного механического поля и электрического поля Холла в наблюдаемом суммарном эффекте пластификации. Экспериментально получено, что отношение средней диагонали $\langle d \rangle$ отпечатка алмазной пирамидки при наличии заряда на индентируемой плоскости (111) монокристаллов висмута к средней диагонали $\langle d_0 \rangle$ отпечатка в отсутствие заряда практически постоянно и не зависит от нагрузки на индентор P и равно $\langle d \rangle / \langle d_0 \rangle \approx 1,3$. Следовательно, по отношению $\langle d \rangle \langle L \rangle$, где (L) – средняя длина механического двойника на плоскости спайности (111), можно судить о степени пластифицирующего действия поверхностного электрического заряда, появляющегося в результате холловской поляризации образца. Последнее возможно благодаря тому, что двойниковая граница представляет собой набор двойникующих дислокаций, дислокаций леса, каждая из которых в данном случае взаимодействует со свободной поверхностью, имеющей различное энергетическое состояние.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Троицкий, О.А. Электромеханический эффект в металлах/ О.А. Троицкий// Письма в ЖЭТ. – 1969. – Т. 10. – С. 18–22.
2. Физические основы электроимпульсной и электропластической обработок и новые материалы: монография/ Ю.В. Баранов [и др.]. – М.: Изд-во МГИУ, 2001. – 843с.

3. Молоцкий, М.И. Возможный механизм магнитоэластического эффекта/М.И. Молоцкий// Физика твердого тела. – 1991. – Т 33, № 10. – С. 3112–3114.
4. Головин, Ю.И. Магниторезонансное разупрочнение кристаллов/ Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов// ЖЭТФ. – 1999. – Т 115, № 2. – С. 605–624.
5. Троицкий, О.А. Фундаментальные и прикладные исследования электропластической деформации металлов: монография/ О.А. Троицкий, В.С. Савенко. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 375 с.
6. Savenko, V.S. Electroplastic effect under the simultaneous superposition and magnetic fields/ V.S. Savenko// Journal of applied physics. – 1999. –№5. –P1–4.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ТРАЕКТОРИЙ ЧАСТИЦ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЙ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
NANOPARTICLE TRACKING ANALYSIS FOR STUDY SUBMICRON BIOLOGICAL
OBJECTS**

Седенков П.Н.¹, Курьяков В.Н.², Сафонов А.В.³
Sedenkov P.N., Kuryakov V.N., Safonov A.V.

¹*Россия, Московский государственный педагогический университет, Институт биологии и химии, студент 3-го курса*

²*Россия, Институт проблем нефти и газа РАН*

³*Россия, Институт физической химии и электрохимии РАН, pavel.sedenkov@yandex.ru*

Метод анализа траекторий наночастиц позволяет наблюдать в обычный оптический микроскоп за движением субмикронных объектов и наночастиц за счет использования оптической схемы ультрамикроскопа. В методе ультрамикроскопии в поле зрения видны не сами частицы, а небольшие светлые пятна - это рассеянный на объектах свет лазерного излучения, поэтому ограничений, связанных с дифракционным пределом здесь нет. Нано- и субмикронные частицы в жидкости совершают броуновское движение. Из анализа броуновского движения таких объектов можно оценить их гидродинамический радиус, используя формулу Эйнштейна-Стокса. Некоторые субмикронные биологические объекты обладают способностью совершать направленное движение и, тем самым, принципиально отличаются от других субмикронных объектов, не обладающих способностью двигаться самостоятельно. Метод НТА позволяет дифференцировать такие частицы от объектов, совершающих только броуновское движение и охарактеризовать их такими параметрами, как средняя скорость, траектория движения и концентрация.

В работе представлена разработанная авторами лабораторная установка, позволяющая проводить измерения методом НТА. Также представлены результаты измерения размеров эталонных образцов наночастиц, измеренных и другими экспериментальными методами. Для нескольких образцов биологических объектов, обладающих способностью двигаться в жидкости, получены такие параметры, как средняя скорость движения и концентрация.

**ИНФРАКРАСНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ
ПЛАЗМЕННОЙ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ.
TEMPERATURE CONTROL SYSTEM OF REFRACTORY MATERIALS AT PLASMA
AND LASER TREATMENT.**

Сенченко В.Н., Беликов Р.С., Коновалов П. А., Ильичев М. В.
Senchenko V.N., Belikov R.S., Konovalov P.A., Ilchev M.V.

Трудно назвать область техники или технической физики, где нет потребности в измерениях температуры твердых, жидких или газообразных веществ. В современной промышленности и энергетике постоянно внедряется большое количество новых тепловых процессов протекающих, в экстремальных условиях при высоких температурах, например: высокотемпературное плазменное упрочнение, термическое напыление, лазерная сварка, лазерная наплавка, лазерное изготовление трехмерных изделий, селективное лазерное плавление, сжигание углеводородов, и т.д. Как правило, эти процессы характеризуются трехмерным распределением температуры, которое определяет происходящие тепловые процессы и связанные с ними величины (термические напряжения, изменение размеров, фазовые и структурные превращения и др.). Поэтому в указанных приложениях существует потребность в измерении локальных температур и температурных полей, к примеру, в условиях плазменно-модифицирующей обработки такие измерения позволяют контролировать качество упрочняемой поверхности при внедрении новых плазмотронов и технологий.

Наиболее подходящими в данном случае оказываются бесконтактные методы оптической пирометрии, основанные на анализе теплового излучения нагретых тел. Типовые пирометры, которые широко предлагаются на рынке, зачастую не удовлетворят специфическим требованиям новых технологий и поэтому возникает необходимость в разработке специальных пирометров и методик измерения температуры. Настоящая работа, в основном посвящена пирометрическим системам для измерения температурных полей на установках для лазерной сварки металлов и сплавов и на установках по плазменному упрочнению колесных железнодорожных пар.

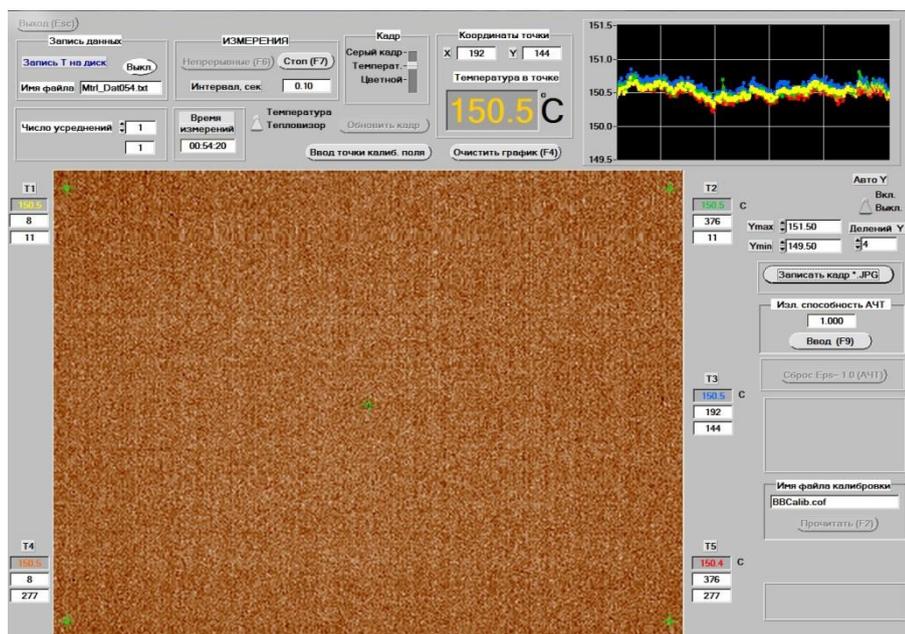


Рис.1 Программное окно калибровки ИК системы.

В частности рассматривается разработанная авторами оригинальная инфракрасная система, которая предназначена для измерения 2D температурных полей на установках по плазменно-модифицирующей обработке поверхности металлов и сплавов. Инфракрасная система создана на базе инфракрасной микроболометрической матрицы с диапазоном спектральной чувствительности 8,0 – 12,0 мкм и разрешением 384x288 пикселей. Размер фоточувствительного пикселя матрицы составляет 25x25 микрон. Созданная система имеет следующие технические характеристики: диапазон измеряемых температур 100 - 1700°C,

пространственное разрешение 0,1 мм, погрешность измерения яркостной температуры не превышает $\pm 2,0^{\circ}\text{C}$, время измерения 0,1 с. Спектральный диапазон системы определяется используемыми интерференционными фильтрами. Для контроля температур упрочняемой поверхности в диапазоне 100 – 300 $^{\circ}\text{C}$, которые характерны при выходе объекта из зоны воздействия плазменной струи был использован фильтр с пиком пропускания 10,5 мкм и шириной пропускания около 0,25 мкм. Система калибровалась по двум моделям АЧТ с рабочими диапазонами 40-200 $^{\circ}\text{C}$ и 200-1000 $^{\circ}\text{C}$. На рисунке 1 показано программное окно при калибровке системы на низкотемпературной модели АЧТ. Из рисунка видно, что шум измерений яркостной температуры не превышает $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, а разброс температуры в области калибровки не превышает 0.25 $^{\circ}\text{C}$.

Для регистрации распределения температуры при лазерной сварке был разработан быстродействующий пирометр [1] с применением специальной фотодиодной матрицы с размерностью 10x10 кремниевых фотодиодов. Пирометр имеет следующие характеристики: диапазон измеряемых температур 1000 - 3500 $^{\circ}\text{C}$, пространственное разрешение 0,3 мм, спектральный диапазон 0,85 – 0,90 мкм, рабочее расстояние 180-300 мм, инструментальная погрешность $\pm 0,5\%$, время измерения составляет около 15 мкс. На рисунке 2 приведено 2D распределение температуры в зоне сварки двух оцинкованных стальных листов толщиной 0,7 и 1,0 мм с зазором 0,2 мм, полученное на промышленной лазерной установке при мощности излучения 2000 Вт ($\lambda = 1064$ нм) и скорости сварки 2500 мм/мин.

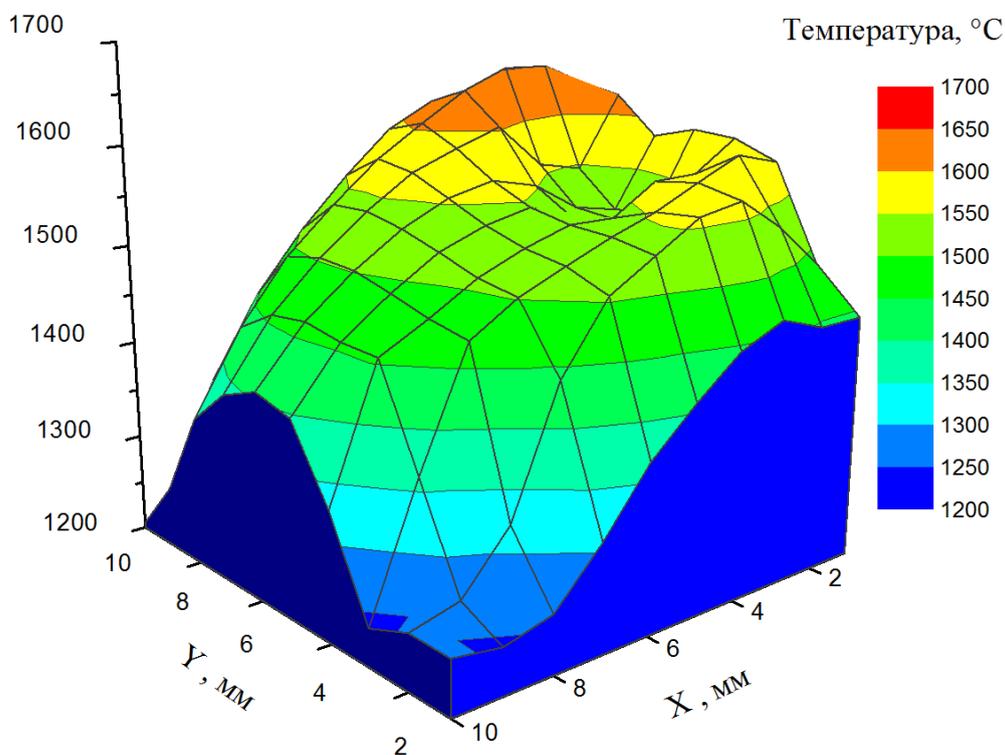


Рис.2 Распределение температуры в зоне лазерной сварки.

Таким образом, в работе представлена оригинальная инфракрасная система измеряющая интенсивность теплового излучения в области спектра 8,0 – 12,0 мкм и позволяющая регистрировать двумерные поля температур в условиях плазменно-модифицирующей обработки. Дополнение системы спектрометром с эшелеттом позволит измерять ИК спектры излучения на плазменных установках в реальном времени. Для регистрации температуры при лазерной сварке требуется быстродействие не хуже десятков микросекунд, поэтому

использование фотодиодных матриц с относительно не высоким пространственным разрешением позволило решить эту проблему в бюджетном формате.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00923.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сенченко В.Н., Капустин Д.И. Измерение 2D температурных полей в научных и промышленных применениях, Известия КБГУ, 2014, Том IV, №1, с.27-33.

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ И ПРОТИВОАВАРИЙНОЙ ЗАЩИТЫ КОНСТРУКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ORGANIZATION OF FORECASTING THE CONDITION AND PROTECTION OF CONSTRUCTIVE ELEMENTS OF ENERGY EQUIPMENT

Скворцов О.Б.^{1,2}
Skvorcov O.B.

¹Россия, ФГБУ ИМАШ им. А.А. Благодирова РАН

²Россия, НТЦ «Завод балансировочных машин», skv@balansmash.ru

Обеспечение надежной работы оборудования энергетики является важным условием безопасности современного государства. Одним из существенных факторов, влияющих на работу основного и вспомогательного оборудования систем энергетического обеспечения, является вибрация. Для дистанционного контроля состояния оборудования, диагностики зарождающихся неисправностей и прогнозирования остаточного ресурса используют системы мониторинга вибрации (СМВ). Действующими нормативными документами предусмотрено обязательное применение таких систем. СМВ также должны обеспечивать противоаварийную защиту оборудования в условиях быстрого развития опасных ситуаций. Энергетическое оборудование включает как механические, в виде различных роторных агрегатов, так и электрическое, в виде мощных трансформаторов. Вибрационный контроль, с учетом требований нормативной документации, ограничивается измерением интенсивности вибрации. Обычно контроль выполняют по среднему квадратичному значению виброскорости. Новые решения в области вибрационной диагностики требуют исследования вибрации в широкой полосе частот и интенсивностей вибрации. Это не может быть выполнено, если ограничиться требованиями нормативных документов. При разработке алгоритмов диагностирования и прогнозирования оборудования по вибрационному состоянию можно указать на три направления исследований. В соответствии с первым на основе экспериментальных данных и их статистического анализа формируется набор

диагностических признаков, контроль за которыми позволяет выявить дефекты и по тренду параметров сформировать вероятностную оценку остаточного ресурса. Для второго направления прогноз для остаточного ресурса с учетом используемых в оборудовании конструкционных материалов и действующих на них нагрузок строится в виде оценки вероятности возникновения и развития повреждений. Такие возможности основаны на использовании методов прогнозирования по вероятностным зависимостям для $S-N$ диаграмм. Третье направление основано на использовании обучаемых нейронных сетей, при использовании которых в явном виде не используется описание процесса постановки диагноза. Хотя некоторые типы дефектов сравнительно просто диагностируются с высокой достоверностью, например, такие как возникновение дисбаланса, распознать ряд других на ранних этапах развития с высокой достоверностью достаточно сложно. Развитие аварийной ситуации в энергетическом оборудовании часто происходит очень быстро. Интервал времени от возникновения дефекта до аварии измеряется секундами или минутами. Особенности реализации систем противоаварийной защиты (СПАЗ) по вибрации в сравнении с системой диагностики и прогнозирования (ДиП) проявляются в их существенных отличиях: меньшие требования к разрешающей способности и точности измерения, при необходимости повышенной надежности и сокращении времени отклика на возникновение аварийных ситуаций. Обе системы ДиП и СПАЗ желательно решать в едином аппаратном комплексе вибрационного мониторинга. Построение такой системы вибрационного мониторинга, обеспечивающей диагностирование состояния и защиту оборудования, требует использования новых технических решений. Обеспечить соответствие противоречивым требованиям возможно за счет увеличения объема собираемых на данных о вибрационном состоянии, эффективной передачи, хранения и анализа данных в центрах обработки, при необходимом сокращения затрат на СМВ. Обеспечение высокой достоверности функционирования СПАЗ за счет резервирования не находит значительного распространения, поскольку требует кратного роста затрат на реализацию СМВ.

Реализовать современную СМВ можно, если выполнить ее с использованием инновационных подходов. Такие решения необходимы как при выборе структурных решений, так и за счет применения новых решений в используемых аппаратных средствах. Такие возможности сбора и обработки информации СМВ на уровне структуры системы реализуют с применением промышленного интернета вещей (*IIoT*). Решения *IIoT* можно рассматривать как версию применяемых решений *SCADA*. Преимущества обеспечиваются при одновременном использовании в СМВ специализированных решений. К ним можно отнести структуры сбора вибрационных сигналов, адаптируемые в процессе работы. Это позволяет более полно и оптимально использовать возможности измерения вибрации в расширенном динамическом и частотном диапазонах [1-4]. Еще одно инновационное направление связано с учетом 3D характера процессов вибрации. Это позволяет, используя одну группу датчиков вибрации одновременно приблизиться к получению большого объема диагностической информации и обеспечить повышенную достоверность работы при выполнении противоаварийной защиты [5, 6].

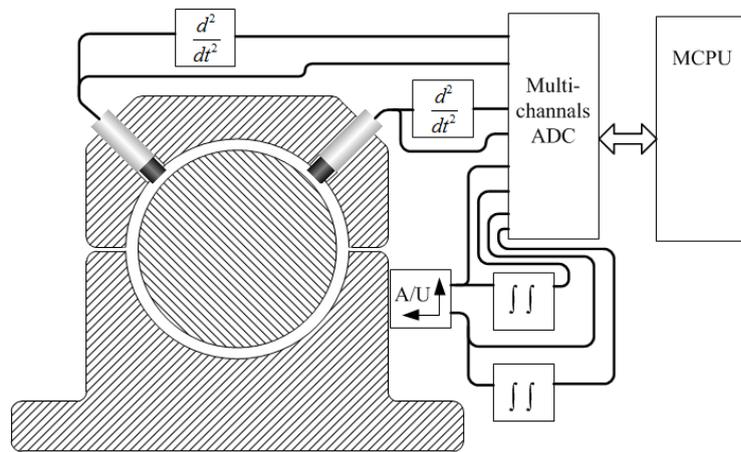


Рис.1 Структура измерительной схемы для мониторинга вибрации подшипникового узла с расширенным диапазоном измерения и поворотом осей чувствительности.

Повышенной достоверности работы СПАЗ обеспечивается тем, что сигналы с датчиков соответствующие вибрации в направлениях для которых механические свойства отличаются в максимальной степени и используются для диагностики состояния. Одновременно векторы таких сигналов преобразуются в набор измерений по направлениям, которые с равными вкладами характеризуют вибрацию во всех направлениях. Структура аппаратуры для контроля вибрации подшипникового узла в качестве примера представлена на рис. 1. Сравнение таких данных эквивалентно резервированному контролю при использовании их в СПАЗ. Можно обеспечить возможность использования в этом случае малобюджетных многокомпонентных датчиков вибрации [7], что в значительной степени позволяет существенно упростит систему. Снижение затрат на такую систему может быть обеспечено не только за счет применения дешевых MEMs вибрационных датчиков, но и применением для их подключения модификаций двухпроводных интерфейсов. Такие интерфейсы аналогичны IEPЕ, которые получили широкое распространение, но более экономичны и надежны [8, 9]. Использование инновационных подходов позволяет принципиально расширить возможности СМВ как при решении задач диагностики, так и противоаварийной защиты критически важного оборудования [10-17].

Одним из получивших распространение в последние годы принципов организации и сопровождения продукции является использование запрограммированного старения. Примеры заложенного в структуру запрограммированного старения имеются в бытовой технике (стиральные машины и холодильники, смартфоны и т.п.), срок службы которых часто соответствует 2-3 гарантийным срокам. Такое оборудование имеется среди транспортных средств (личный автотранспорт и промышленная техника), где запрограммированный пробег и время наработки на отказ снижается в несколько раз по сравнению с естественными ограничениями. При поставке энергетических парогазовых турбоагрегатов с относительно низкими ценами на оборудование, по истечении срока гарантийного обслуживания необходим переход к регламентному обслуживанию и ремонтам с очень высокой стоимостью. В настоящее время рассматривается вопрос о том, что из-за высокой стоимости обслуживания необходимо поднимать тарифы на электроэнергию, поскольку существующие тарифы не позволяют обеспечить рентабельное сервисное обслуживание после истечения срока гарантии.

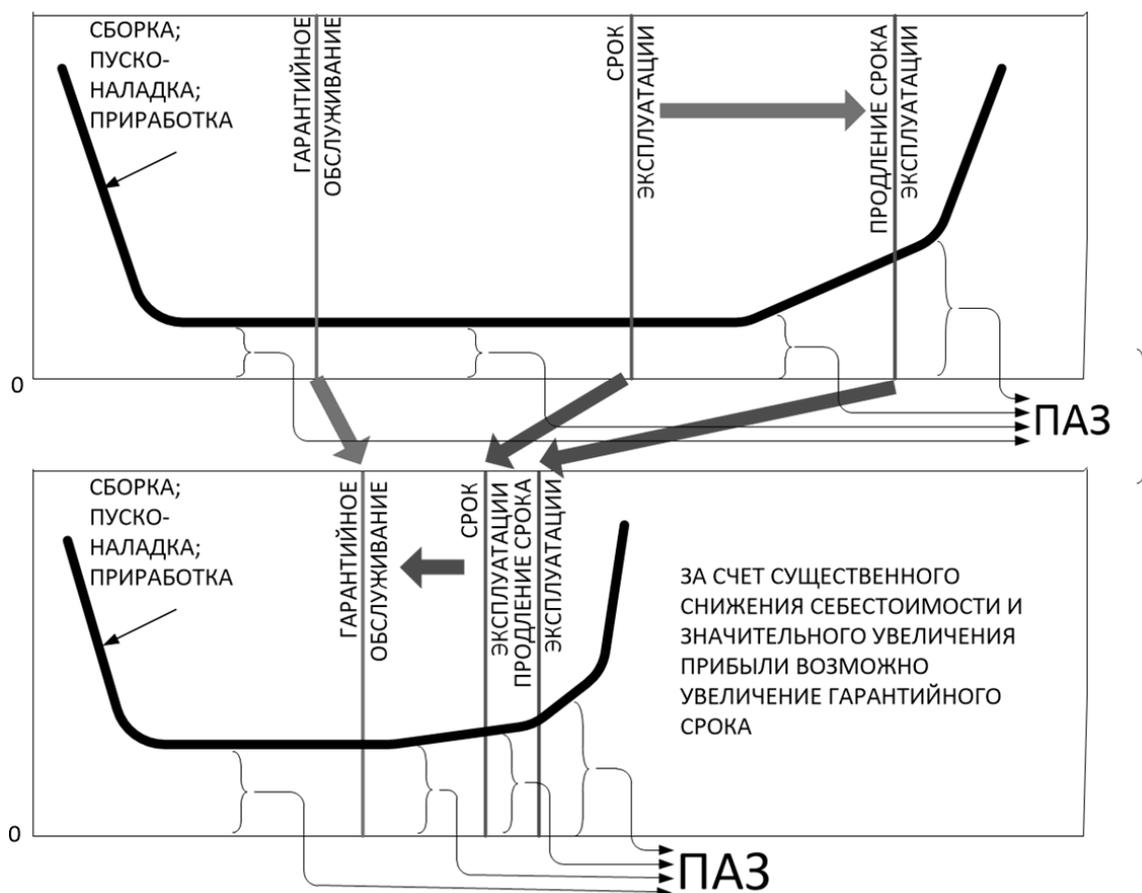


Рис.2 Возможность увеличения гарантийного срока изделия при его запрограммированном старении.

Запрограммированное старение может быть как искусственным так и естественным. Естественные причины (в том числе и от действия вибрации) ограничивают срок службы в конце которого происходит резкий рост рисков аварийных ситуаций и возможность катастрофических повреждений. Искусственное старение позволяет снизить риск аварий с «непредсказуемыми» последствиями за счет планового отключения устройства после наработки заданного ресурса. Запрограммированное старение может быть полезным (обеспечивает рост прибыли изготовителя, сопровождается часто снижением стоимости, обеспечивает использование более дешевых, новых и доступных материалов, дает возможность оптимизации затрат на компоненты за счет выбора элементов с оптимальным сроком службы). Во многих случаях замена оборудования обеспечивает возможность улучшения потребительских свойств в новой продукции. С технической точки зрения ограничение срока службы оборудования дает решение проблем с несменными элементами питания и ППЗУ с ограниченным ресурсом.

В ряде случаев запрограммированное старение рассматривают как способ ускорения технического процесса. При использовании запрограммированного старения удается даже увеличить гарантийный срок работы оборудования, как это показано на рис. 2, где приведены зависимости интенсивности отказов от времени.

Запрограммированное старение имеет и недостатки. С ним связано снижение надежности и рост риска катастрофических аварийных ситуаций. При его использовании имеется рост суммарных затрат потребителя, происходит увеличение простоев, связанных с установкой нового оборудования. Имеется также экологическая проблема роста отходов.

В случае запрограммированного старения возрастает роль СПАЗ, поскольку вероятности опасных ситуаций существенно увеличивается. В этих случаях необходимо совершенствовать

СПАЗ для обеспечения ее высокой скорости отклика на аварийные ситуации и повышение достоверности срабатывания.

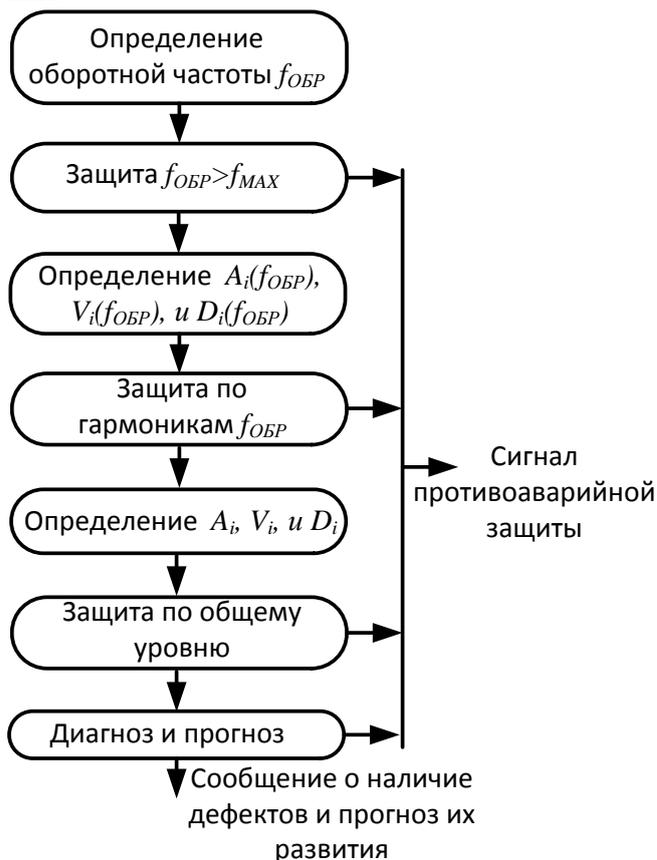


Рис.3 Структура программной реализации многоуровневой СПАЗ.

Для решения этих задач СПАЗ может быть выполнена многоуровневой и объединена с системой ДиП, как показано на структуре на рис. 3.

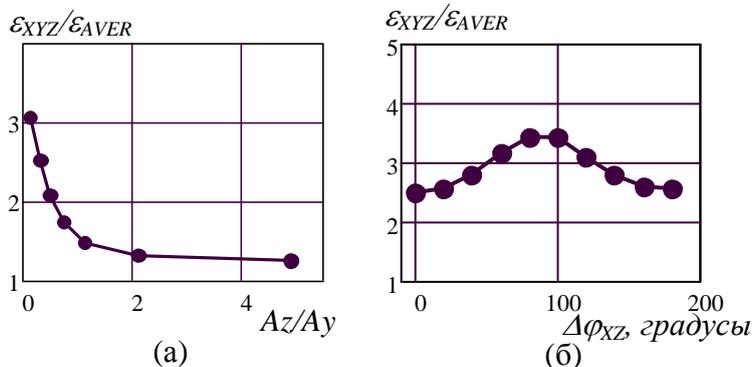


Рис.4 Повышение достоверности оценки многомерной вибрации при использовании усреднения равновзвешенных направлений при реализации СПАЗ в зависимости от отношений амплитуд (а) и фаз (б) ортогональных компонент, используемых при диагностике.

В качестве примера повышения эффективности СПАЗ за счет использования системы с трехкомпонентными датчиками можно привести данные о повышении точности ее срабатывания. Снижение относительной погрешности при оценке вибрации по ансамблю выборочных замеров в «равновзвешенных» направлениях от соотношения амплитуд (а) и фаз (б) ортогональных (вертикальной - x, поперечной - y и осевой - z) составляющих. При $A_x=1,6$

и СКЗ шума=1 иллюстрируется графиками на рис. 4. Погрешности измерений при этом снижаются в 1,5-3,5 раза.

Заключение. Комплексное использование инновационных решений при создании СМВ позволяет при общем снижении затрат обеспечить повышение эффективности при обнаружении и распознавании дефектов, при одновременном сокращении времени реакции на развитии аварийной ситуации с улучшенной достоверностью ее обнаружения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Патент RU 2644620, кл. G01M 7/02, 2018
2. Патент RU 2658569, кл. G01M 1/00, 2018
3. Патент RU 2658570, кл. G01M 1/00, 2018
4. Патент RU 2658575, кл. G01P 3/36, 2018
5. Патент RU 2658568, кл. G01P 15/09, 2018
6. Патент RU 2658577, кл. G01H 11/06, 2018
7. Патент RU 2658565, кл. G01P 15/08, 2018
8. Патент RU 2642807, кл. G08C 19/02, 2018
9. Патент RU 2646311, кл. G01C 19/02, 2018
10. Скворцов О Б 2018 *Вибрационная прочность: мониторинг, диагностика, защита* Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одингга "Механические свойства современных конструкционных материалов". М.: 6-7 сент. 2018. Сборник материалов. ИМЕТ РАН с 138–139
11. Скворцов О Б 2018 *Структура каналов измерения вибрации* Сборник докладов конференции «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике» ФТИ Московского технологического университета. М.: МИРЭА с 492–497.
12. Скворцов О Б 2017 *Вибрационный мониторинг компрессорного оборудования* Компрессорная техника и пневматика 6 с 33–38.
13. Скворцов О Б 2018 *Анализ вибрационных сигналов при решении задач балансировки роторов* Автоматизация. Современные технологии 2 с 60–66.
14. Скворцов О Б 2017 *Перспективы развития нормативной базы и расширения вибрационного мониторинга роторного оборудования* Электрические станции 8 с 46–53
15. Скворцов О Б 2018 *Системы противоаварийной защиты по вибрации роторного оборудования* Системы управления полным жизненным циклом высокотехнологичной продукции в машиностроении: новые источники роста: Всероссийская научно-практическая конференция: материалы конференции. М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана с 149–153.
16. Скворцов О Б Радчик И И Сушко А Е 2017 *Применение многокомпонентных датчиков вибрации в системах мониторинга и противоаварийной защиты роторных агрегатов* Новое в российской электроэнергетике 11 с 6–19.
17. Правоторова Е А Скворцов О Б 2017 *Резервированный режим работы трехкомпонентного датчика вибрации* Динамика и прочность конструкций аэрогидроупругих систем. Труды четвертой Всероссийской научно-технической конференции, М.: Изд-во ИМАШ РАН с 50–51.

МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ФОРМЫ ОЖЕ-СПЕКТРОВ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО И КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

PRACTICAL METHODS OF PROCESSING THE DIRECT AUGER SPECTRA FOR QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS BY AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY

Сметюхова Т.Н.^{1,2}, Дружинин А.В.², Букина З.А.³

Smetyukhova T.N., Druzhinin A.V., Bukina Z.A.

¹ *Россия, Государственный научный центр Российской Федерации — федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», Москва, smetyukhova.t.n@yandex.ru, nanocentre@kerc.msk.ru*

² *Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, druzhininsas@mail.ru*

³ *Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, zinalavrukhina@gmail.com*

Метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС), получивший своё распространение во второй половине XX века, совершенствуется и находит применение в материаловедении (например, при анализе наноматериалов, сегрегаций, диффузии элементов), наноэлектронике (контроле качества печатных плат, анализе отказов) и других областях науки и промышленности, так как современные установки метода ЭОС позволяют проводить анализ с высоким пространственным разрешением (не более 5 нм по глубине и менее 10 нм по поверхности).

Для проведения количественного анализа методом ЭОС необходимо определить интенсивность сигнала оже-электронов. Истинной мерой интенсивности оже-сигнала является число оже-электронов, вышедших из твёрдого тела без потери энергии [1, 2]. При движении к поверхности оже-электроны подвергаются неупругому рассеянию и образуют в области оже-пика локальный фон неупругорассеянных оже-электронов. Данное распределение оже-электронов накладывается на глобальный фон, образованный вторичными электронами и неупругорассеянными первичными электронами, в результате взаимодействия первичного пучка электронов с твёрдым телом [1 - 4].

Кроме этого, при регистрации спектра происходит его аппаратное искажение, вызываемое зависимостью эффективности тракта регистрации от энергии, связанное с коэффициентом пропускания энергоанализатора спектрометра $T(E)$ [1 - 3, 5]. Для устранения данного аппаратного искажения спектра необходимо произвести калибровку получаемого спектра на известную функцию пропускания энергоанализатора для данного оже-спектрометра, которую можно определить, используя стандартный истинный спектр меди, серебра или золота из Center for Materials Measurement and Technology of National Physical Laboratory UK (NPL) [3, 5], или измерить самостоятельно [6 - 7].

При использовании стандартной методики анализа оже-спектров, подразумевающей дифференцирование спектра, за интенсивность оже-сигнала принимают амплитуду пик-фон или пик-пик (peak-to-peak, РТР). Это позволяет удалить фон и выделить слабые на интегральном спектре пики оже-электронов. При определении концентраций данным способом необходимо учитывать несколько ограничений: энергоанализаторы спектрометров должны быть одинаковой модели и иметь одинаковое разрешение; формы пиков в исследуемом и стандартном спектрах должны быть одинаковы; должна быть использована одинаковая модуляция спектра (одинаковый способ получения дифференциального спектра). Кроме этого, в большинстве случаев при изменении химического окружения атома происходит трансформация формы его оже-линии и изменение амплитуды [1, 2], что сильно уменьшает точность количественного анализа. А оже-спектр многокомпонентных объектов может иметь близкорасположенные или накладываются друг на друга оже-пики, которые после дифференцирования трудно разделить, что также вносит существенные искажения в результат исследования.

Во избежание данных проблем наиболее актуальным и перспективным считается работа с интегральными (первичными) оже-спектрами.

Проблемы универсальности и воспроизводимости результатов могут быть решены, если использовать истинный оже-спектр $I_{\text{ист}}(E)$ – спектр без аппаратного искажения. Для устранения аппаратного искажения спектра необходимо произвести калибровку измеряемого спектра $I_{\text{изм}}(E)$ на функцию пропускания энергоанализатора для данного оже-спектрометра.

В данной работе были определены полные функции пропускания энергоанализаторов (intensity/energy response function, IERF) типа цилиндрическое зеркало оже-спектрометров производства фирмы Physical Electronics РНІ-680 НИТУ «МИСиС», РНІ-700 ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» и РНІ-700 НИЦ «Курчатовский институт» по формуле [8]:

$$I_{\text{ист}}(E) = \frac{I_{\text{изм}}(E)}{\text{IERF}}. \quad (1)$$

За истинные спектры были приняты оже-спектры чистой меди из базы данных программного обеспечения “MultiPak v6.1A” оже-спектрометра РНІ-680 для энергий первичного пучка электронов 3, 5 и 10 кэВ. Получаемые функции IERF были аппроксимированы уравнением $\text{IERF} = A \cdot E^B$ с величиной достоверности аппроксимации $R^2 \geq 0,999$. Данный подход позволяет в дальнейшем работать с «истинным» оже-спектром не зависимо от того, на каком спектрометре он был получен. Таким образом, унифицировать дальнейшие процедуры обработки оже-спектров.

Предлагаемая методика удаления глобального фона на оже-спектре заключается в последовательном вычитании фоновых составляющих.

Поскольку фон неупругорассеянных первичных электронов убывает с уменьшением кинетической энергии E по экспоненциальному закону, а фон каскада вторичных электронов убывает по степенному закону с увеличением кинетической энергии электронов E , то в низкоэнергетической части спектра преобладает фон каскада вторичных электронов, а в высокоэнергетической – фон неупругорассеянных первичных электронов. Тогда совместный фон неупругорассеянных первичных электронов и фон от каскада вторичных электронов $I_{\text{ПЭ+ВЭ}}$ можно удалить с помощью формулы:

$$I_{\text{ПЭ+ВЭ}} = A \cdot \exp(E/E_1) + D \cdot E^{-m}, \quad (2)$$

где A , D , E – подгоночные параметры, определяемые аппроксимацией спектра; m – параметр, значение которого зависит от изучаемого материала [9, 10].

В формуле (2) первое слагаемое описывает вклад от распределения неупругорассеянных первичных электронов, а второе – вклад каскада вторичных электронов. Параметры A , D , E можно определить аппроксимацией спектра, объединяющего опорные интервалы. Первый опорный интервал выбирается в низкоэнергетической части спектра от максимума вторичного пика (≈ 10 эВ) до минимума первого низкоэнергетического оже-пика (30 – 40 эВ). Второй опорный интервал выбирается в высокоэнергетической области спектра, правее оже-пиков. Оба опорных интервала должны быть достаточно гладкими «функциями», чтобы аппроксимация была наиболее точной.

Для удаления фона неупругорассеянных оже-электронов лучше всего воспользоваться формулой Тоугарда [11]:

$$F(E) = J(E) - B \int \frac{E' - E}{[C + (E' - E)^2]^2} J(E') dE', \quad (3)$$

где $F(E)$ – истинный спектр (пик) без фона; $J(E)$ – спектр после удаления фона

неупругорассеянных первичных электронов и фона каскада вторичных электронов; $(E'-E)$ – функция потерь или вероятность того, что электрон теряет энергию $(E'-E)$ при энергии E за единицу энергетических потерь в единицу пройденного пути в твёрдом теле; C и B – подгоночные параметры, которые зависят от формы $J(E)$ -спектра.

Использование алгоритма Тоугаарда для удаления фона неупругорассеянных оже-электронов предпочтительнее по сравнению с другими распространёнными алгоритмами, т.к. он учитывает изменение энергии рассеянных электронов.

В основе количественного анализа лежит предположение, что атомная концентрация какого-либо сорта атомов N_i в многокомпонентном образце, содержащем n сортов атомов пропорциональна интенсивности сигнала I_i от i элемента:

$$N_i = \frac{a \cdot I_i}{I_i^\infty}. \quad (4)$$

где I_i^∞ – интенсивность сигнала от чистого элемента i ; a – коэффициент пропорциональности.

Чаще всего величина I_i^∞ неизвестна, и определить её для некоторых элементов невозможно (например, кислорода). Но может быть известна величина

$$S_i = I_i^\infty / I_k^\infty \quad (5)$$

где I_k^∞ – интенсивность сигнала от чистого элемента k , который выбран в качестве стандарта; S_i – коэффициент элементной чувствительности (КЭЧ), который показывает, во сколько раз величина оже-сигнала от образца, состоящего из атомов i -го сорта, отличается от той же величины для некоторого стандарта k . Подразумевается, что все измерения сделаны при одинаковых условиях.

Тогда полная концентрация N всех атомов, входящих в состав образца, определяется:

$$N = \sum_{i=1}^n \frac{a \cdot I_i}{S_i}. \quad (6)$$

Относительная атомная концентрация C_x , выражаемая в долях, единицы для атомов любого сорта может быть определена по формуле:

$$C_x = \frac{N_x}{N} = \frac{I_x}{S_x} / \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{S_i}. \quad (7)$$

Коэффициенты элементной чувствительности S_i зависят от конкретных оже-переходов, химического состояния элемента и энергии первичного пучка электронов, а также какой элемент принят за стандарт. Существующие базы данных КЭЧ для дифференциальной формы оже-спектров не подходят для проведения количественного анализа с использованием интегральной формы оже-спектров. Так как химическое состояние элемента влияет на форму, положение и интенсивность оже-пика, то в случае количественного анализа по интегральным оже-спектрам лучше всего за интенсивность оже-сигнала I_i принимать площадь под пиком соответствующего оже-перехода.

В данной работе за стандарт принимается интенсивность оже-сигнала оже-перехода Cu LVV (918 эВ) при энергии первичного пучка 10 кэВ. Т.е. КЭЧ чистой меди в чистой меди для оже-пика Cu LVV $S_{Cu}^{Cu} = 1$.

Имея стандартные образцы с известным точным составом или точным стехиометрическим соединением можно определить КЭЧ всех элементов в их химических

состояниях, используя формулу (7).

Для разработки методики и её апробации были использованы оже-спектры меди, алюминия, железа, кремния и их оксидов, карбида кремния, вольфрама, титана, фосфиды железа и никеля, и определены их коэффициенты относительной элементной чувствительности (КОЭЧ).

Для реализации предложенных подходов обработки оже-спектров авторами в среде Wolfram Mathematica была написана «Компьютерная программа для работы с интегральной формой оже-спектра» [12]. Программа предназначена для качественного и количественного анализа материалов методом электронной оже-спектроскопии по интегральным формам спектров характеристических оже-электронов. Позволяет получать истинный оже-спектр с использованием полной функции пропускания энергоанализатора оже-спектрометра; сглаживать спектр по алгоритму Савицкого-Голая; удалять фон на спектре с использованием физико-математических моделей рассеяния электронов в твёрдом теле; определять энергетические диапазоны и положения максимумов оже-пиков, вычислять площади под оже-пиками; определять коэффициенты относительной элементной чувствительности. Для импорта спектров и экспорта результатов используются таблицы данных в файлах Microsoft Excel.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Загоренко А.И. и др., Проблемы измерения интенсивности в электронной оже-спектроскопии // Поверхность. Физика, химия, механика, 1991, № 3, с. 93-102.
2. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под редакцией Д. Бриггса, М.П. Сиха.– М.: Мир.– 1987.– 598с.
3. J.-P. Langeron, Use of the Direct Energy Spectra in Auger Electron Spectroscopy // Surface and Interface Analysis, 1989, V. 14, P. 381-387.
4. M. P. Seah, Quantitative AES IV. Accuracy of the Numerical Evaluation of Peak Areas in AES using the Universal Tougaard Background Subtraction Method // Surface and Interface Analysis, 1996, V. 24, P. 830-838.
5. P.J. Cumpson, M.P. Seah and S.J. Spencer, Calibration of Auger and X-ray photoelectron spectrometers for valid analytical measurements // Spectroscopy Europe, 1998, V. 10, № 3, P. 2-5
6. A. Alkafri, Y. Ichikawa, R. Shimizu, K. Goto, Transmission Measurement of the Absolute CMA; Simulation and Experiments // Journal of Surface Analysis, 2007, V. 14, № 1, pp. 2-8
7. G.C. Smith, M.P. Seah, Quantitative AES: The Establishment of a Standard Reference Spectrum for the Accurate Determination of Spectrometer Transmission Function // Surface and Interface Analysis, 1988, V. 12, P. 105-109.
8. Horst Czichos, Tetsuya Saito, Leslie Smith, Springer Handbook of Materials Measurement Methods. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8>.
9. E.N. Sickafus, Linearized secondary-electron cascades from the surfaces of metals. I. Clean surfaces of homogeneous specimens // Physical Review B, 1977, V. 16, P. 1436.
10. J.C. Greenwood, M. Prutton, R.H. Roberts, Atomic-number dependence of the secondary-electron cascade from solids // Physical Review B, 1994, V. 49, P.12485-12495.
11. S. Tougaard, Practical algorithm for background subtraction // Surface Science, 1989, V. 216, P.343-360.
12. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018616298 «Компьютерная программа для работы с интегральной формой оже-спектра» Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 29 мая 2018 г.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ДОРОЖНОГО ПОКРЫТИЯ В
ВИДЕОПОТОКЕ КАМЕР ПОРТАТИВНЫХ УСТРОЙСТВ
DEFECT INVESTIGATION METHODS OF ROAD SURFACE IN A VIDEO STREAM OF
CAMERAS PORTABLE DEVICES**

Солодов С.В.¹, Проничкин С.В.²
Solodov S.V., Pronichkin S.V.

¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
solodovsergej@yandex.ru

² Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской
академии наук, pronichkin@mail.ru

Исследование дорожного покрытия – процедура, которая проводится с целью детектирования и классификаций отдельных дефектов, а также для выявления возможных нарушений нормативных требований и качества дорожного полотна в целом. Существует множество методов определения дефектов дорожного покрытия. Все они включают множество этапов, одним из которых является этап - визуальная оценка, на котором используются технологии технического зрения. Детектирование и классификация дефектов дорожного покрытия, получаемых портативными устройствами их регистрации, является актуальной научной проблемой, многие аспекты которой до сих пор не имеют эффективных решений. Особенности мобильных устройств регистрации изображений, а также присущие им технические ограничения требуют разработки новых математических моделей и методов, вычислительных алгоритмов, информационных технологий для детектирования и классификации дефектов дорожного покрытия. Обработка видеопотока камер портативных устройств сопровождается рядом технических проблем, связанных с неконтролируемыми условиями съемки (освещение, ракурс, движение и пр.). Соответственно, используемые подходы должны быть инвариантны к возникающим искажениям. Видеопоток представляет собой огромный массив информации, которая должна обрабатываться в реальном времени, с учетом того, что видеокadres получены с низким разрешением. Существующие системы не позволяют использовать непосредственно вычислительные ресурсы портативного устройства. Используемые в таких системах универсальные алгоритмы предъявляют довольно жесткие требования к таким характеристикам оборудования, как производительность, объем памяти и энергопотребление.

Проведено исследование существующих алгоритмов анализа видеопоследовательностей, автоматического поиска информации в видеопоследовательностях, поиска фрагментов изображений среди кадров видеопоследовательности. Показано, что универсальные алгоритмы в основном исследуют контрастную информацию о дефектах дорожного покрытия, а не характеристики самих дефектов. Также не используются динамическая информация из видеопотока, в основном анализируются отдельные кадры. Поэтому существующие подходы могут обнаружить только

статические дефекты, но не движущиеся дефекты в видеопотоке. Таким образом, существует необходимость в разработке нового подхода, который способен к обработке мобильного видео с хорошей точностью детектирования и классификации независимо от ориентаций дефектов дорожного покрытия в видеопотоке [1].

Задача детектирования и классификации дефектов дорожного покрытия в видеопотоке камер портативных устройств низкого разрешения требует решения в реальном времени. В настоящее время разработано большое количество методов классификации изображений, базирующихся на статистическом подходе [2, 3]. Одним из самых высокоэффективных, с точки зрения именно точности классификации, является подход так называемых сверточных искусственных нейронных сетей. Сверточная нейронная сеть состоит из нескольких сверточных слоев с нелинейными функциями активации, за которыми следуют полносвязные слои. На первых сверточных слоях нейронной сети происходит извлечение и обработка первичных признаков, причем именно эти слои часто оказываются крайне трудоемкими вычислительно и их работа занимает значительную часть времени классификации. Нейронная сеть принимает на вход изображения и в качестве первых скрытых слоев реализует несколько сверток, причем коэффициенты ядер свертки обучаемые.

Используемые в настоящее время методы для достижения высокого качества классификации используют большое количество нейронов, что в конечном итоге осложняет применение классификаторов в мобильных системах реального времени [4].

В работе [5] разработана система обнаружения дефектов дорожного покрытия на основе анализа текстуры и дескрипторов формы. В частности, используются матрицы смежности для распознавания особенностей текстур и классификации, такой подход требует значительных вычислительных ресурсов. В работе [6] предложен подход сегментации, основанный на генетических алгоритмах классификации дефектов дорожного покрытия. В частности, этот метод использует целевую функцию выбора оптимального порогового значения для функции сегментации. Развитие этого подхода предложено в работе [7], где для распознавания дефектов дорожного покрытия предлагается использовать комбинацию алгоритма колонии искусственной пчел (Artificial Bee Colony algorithm - ABC) и искусственных нейронных сетей. Детектирование дефектов дорожного покрытия на основе SVM классификатора предлагается в работе [8]. Несмотря на хорошую производительность, система не может обеспечить классификацию обнаруженных мелкоструктурных дефектов.

Существующие подходы к решению этой задачи могут быть классифицированы как компонентно-ориентированные, структурно-ориентированные или градиентно-ориентированные.

Компонентно-ориентированные методы используют априорное очертание дефектов, и не позволяют получить хорошую точность детектирования для видео с низким разрешением дефектов дорожного покрытия со сложным фоном.

Для решения проблемы сложного фона разработаны структурно-ориентированные методы. Эти методы являются очень затратными в вычислительном отношении и их производительность существенно зависит от обучения классификатора и количества образцов.

Градиентно-ориентированные методы используют меньше вычислений, но они чувствительны к фону, и следовательно они дают больше ложных срабатываний.

Предлагаемый подход извлекает ключевые кадры, содержащие дефекты дорожного покрытия в видеопотоке камер портативных устройств для их детектирования и классификации. Видео портативных устройств записывается с низким разрешением. Поэтому для достижения хороших результатов для такого видео существует потребность улучшить низкоконтрастные пиксели дефектов дорожного покрытия. Предлагается использовать фрактальный подход для улучшения низкоконтрастных дефектов в области градиента с помощью методов интерполяции. Для данного входного изображения происходит его улучшение на основе фрактальных свойств граничных пикселей. Предлагается использовать

подход на основе опорных точек. Метод генерации устойчивых описаний опорных точек нашел свое применение в идентификации и сопоставлении графических образов произвольных объектов, однако его применение к задаче детектирования дефектов дорожного покрытия в больших потоках графических данных является оригинальным и недостаточно изученным подходом. Предлагается использовать фрактальные расширения для изучения характеристик компонентов дефектов для устранения ошибочно классифицированных компонентов.

Для обработки многотипных дефектов дорожного покрытия в видеоизображениях предлагаемый подход позволяет получить улучшенное серое изображение с использованием фрактального расширения, затем используется вейвлет-разложение для серого изображения для улучшения детализации края дефекта дорожного покрытия. Предлагается использовать k-среднюю кластеризацию на выходе вейвлет-разложения для получения компонентов дефектов дорожного покрытия, поскольку метод k-средних не требует предопределенных помеченных образцов.

Основные этапы предлагаемого фрактального подхода заключаются в применении фракталов в градиентной области для улучшения кадра и обнаружения компонентов дефектов дорожного покрытия, а также в применении фрактального расширения в области градиента для извлечения свойств дефекта дорожного покрытия. Цель повторного использования фрактального подхода к улучшению изображения состоит в том, чтобы детектировать дефекты дорожного покрытия, которые не зависят от освещения, ракурса и движения.

Эффективность предлагаемого подхода сравнивалась с современными методами, в которых используется:

1. комбинация вейвлетов для обнаружения дефектов дорожного покрытия в видеопотоке;
2. угловые свойства дефектов и оптический поток;
3. преобразование объекта и сглаживание для обнаружения дефектов дорожного покрытия в видеопотоке.

Исследование проводилось на выборке из 1000 видеороликов для автоматического обнаружения всех видов дефектов дорожного покрытия: трещины (продольные и поперечные); сетки трещин; выбоины; проломы; просадки; пучины; сдвиги; волны и гребенки. Исследование показало, что предлагаемый подход хорошо детектирует и классифицирует дефекты дорожного покрытия для разных ориентаций, а также лучше существующих методов с точки зрения точности. Точность предлагаемого подхода для соответствующих видов дефектов дорожного покрытия составляет: 0.78, 0.69, 0.74, 0.64, 0.71, 0.67, 0.63, 0.72; тогда как для перечисленных выше методов составляет: 1 – 0.64, 0.61, 0.54, 0.63, 0.61, 0.55, 0.58, 0.63; 2 – 0.57, 0.52, 0.54, 0.61, 0.52, 0.58, 0.53, 0.54; 3 – 0.35, 0.30, 0.34, 0.31, 0.35, 0.38, 0.32, 0.33.

Разработанные научно-методические подходы к детектированию и классификации дефектов дорожного покрытия в видео с низким разрешением, снятым мобильными камерами, используют фракталы и фрактальное расширение.

Предлагаемый подход использует свойство само-подобия фракталов для достижения хороших результатов поиска дефектов дорожного покрытия, в условиях различного освещения, ракурса и движения.

Экспериментальные результаты на различных наборах данных показали, что предлагаемый подход превосходит существующие подходы с точки зрения точности детектирования и классификации дефектов дорожного покрытия в видеопотоке камер портативных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-29-03158.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Солодов С.В., Проничкин С.В. Методы детектирования дефектов дорожного покрытия в видеопотоке камер портативных устройств //Сборник трудов Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – М.: ООО «Буки Веди», 2018. С. 821-823.
2. Koch C., Brilakis I. Pothole detection in asphalt pavement images // Advanced Engineering Informatics. 2011. Vol. 25. P.507-515.
3. Huang Y., Xu B. Automatic inspection of pavement cracking distress // Journal of Electronic Imaging. 2006. Vol. 15. P.1-6.
4. Ying L., Salari E. Beamlet transform-based technique for pavement crack detection and classification // Computer-Aided Civil and Infrastructure Engineering. 2010. Vol. 25. P.572-580.
5. Hu Y., Zhao C., Wang H. Automatic pavement crack detection using texture and shape descriptors // IETE Technical Review. 2010. Vol. 27. P.398-405.
6. Salari E., Yu X. Pavement distress detection and classification using a Genetic Algorithm. – NY: IEEE Press, 2011.
7. Banharsakun A. Hybrid ABC-ANN for pavement surface distress detection and classification // International Journal of Machine Learning and Cybernetics. 2015. Vol. 3. P.1-12.
8. Seraj F., Zwag B., Dilo A., et al. A Road Pavement Monitoring System for Anomaly Detection Using Smart Phones. – NY.: Springer. 2016.

**ПОГЛОШЕНИЕ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ GaS и GaS<Er>
ОБЛУЧЕННЫХ γ -КВАНТАМИ
ABSORPTION and PHOTOCONDUCTIVITY OF single CRYSTALS of gas and GaS<Er>
IRRADIATED with γ -QUANTA**

Тагиев Т.Б.

Tagiev T. B.

*Институт Радиационных Проюлем НАН Азербайджана 1143, Баку ул., Б.Вахабзаде 9,
tbtagiyeve@mail.ru*

Слоистые соединение GaS с широкой запрещенной зоны ($E=2.5\text{эВ}$, $T=300\text{К}$) относится к группе полупроводниковых кристаллов $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, для которых характерна сильная ионно ковалентная связь в плотноупакованных слоях. S-Ga-Ga-S и слабая связь Ван-дер-Ваалса с малым ионно ковалентным вкладом между слоями.

Характерной особенностью GaS являются устойчивый р-тип проводимости при легировании редкоземельными элементами. Это связывается с высокой структурной дефектностью кристалла. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния γ -квантов с энергией 1.33MeV на спектры фотопроводимости и поглощения не легированных и легированных эрбием монокристаллов GaS. В экспериментах использованы монокристаллы GaS и GaS<Er> 0.1at%, выращенные методом Бриджмена. Образцы облучали при комнатой температуре от источника Co^{60} .

Исследованы зависимости $\alpha(h\nu)$ для образца толщиной 100мкм до и после облучения γ -квантами чистых и легированных эрбием GaS при комнатой температуре. На этих зависимостях выделяется две участки. В интервале $\lambda=500\text{-}700\text{нм}$ α практически не зависит от $h\nu$, и быстрый рост α в интервале $\lambda=400\text{-}500\text{нм}$. Кроме того зависимость $\alpha(h\nu)$ в легированных кристаллов в интервале $\lambda=400\text{-}500\text{нм}$ смещается в коротковольную часть спектра, а в интервале длинны волна значение α увеличивается.

Исследованы спектральные распределения фотопроводимости при комнатой температуре кристаллов не легированных и легированных эрбием до и после облучения γ -квантами с дозой 30 крад и 50крад.

В исследованных исходных кристаллах максимум фотопроводимости наблюдается вблизи фундаментального края поглощения при $\lambda_{\max}=495\text{нм}$. В кристаллах легированных эрбием значение фотопроводимости увеличивается. После облучения кристалла GaS<Er> 0.1at% γ - квантами фотопроводимость увеличивается и значение максимума длины волны не меняется, но в примесной области фотопроводимости увеличивается три раза.

За фотопроводимость в примесной области $\lambda=600-750\text{нм}$ в GaS ответственны вакансии галлия (V_{Ga}). γ - облучение ведёт к увеличению фотопроводимости в спектральной области $\lambda>600\text{нм}$. Это свидетельствует об увеличении концентрации V_{Ga} , по-видимому за счёт взаимодействия их с атомами Ga. В исследованных экспериментах установлено, что в области энергии квантов новые фотоактивные примесные состояния, обусловленные влиянием γ - квантами не образуются.

Дефекты вводимые в GaS и GaS<Er> в результате γ - квантами, образуют комплексы с имеющимися в кристалле примесными атомами и ликвидируют их как центры захвата фотовозбужденных носителей. Это в свою очередь приводит к увеличению фотопроводимости образцов после соответствующих доз γ - облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОТЕРЬ ЭЛЕМЕНТОВ КОНСТРУКЦИИ EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE LOSS COEFFICIENT OF CONSTRUCTION ELEMENTS

Поболь О.Н.¹, Фирсов Г.И.²

Pobol O.N., Firsov G.I.

¹ Россия, Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г. Разумовского

² Россия, Институт машиноведения им А.А. Благонравова РАН, firsovgi@mail.ru

Шумоизлучение многих технологических машин значительно превосходит требования санитарных норм на средних и высоких частотах [1, 2, 3]. Оно значительной степени обусловлено изгибными колебаниями на резонансных частотах конструктивных элементов – прежде всего крупногабаритных деталей станин и корпусов механизмов. Их возбуждают потоки вибрационной энергии, возникающие под действием локальных силовых факторов в основном случайного характера в кинематических парах передач и рабочих органов [4, 5].

Исследование таких процессов с применением классической теории колебаний затруднительно и не обеспечивает требуемой точности вследствие сложности рассматриваемых систем. В этом случае обобщенное описание процесса может получено с помощью диффузионно-энергетической теории потоков колебательной энергии в механической структуре, успешно используемой в последние десятилетия в технической акустике [6, 7]. Предполагается при этом равномерное распределение колебательной энергии по поверхностям отдельных элементов в рассматриваемых полосах частот, независимость мощности возбуждения от резонансных свойств системы и ее энергетическая замкнутость, незначительность мощности звукоизлучения в сравнении с диссипативными потерями мощности в механической структуре.

Сложная техническая система на первом уровне иерархии, как показано в работах [4, 8], может быть сведена к одноэлементной с одним входом и выходом. При одноканальном потоке P_{in} вибрационной мощности возбуждения элемента от виброактивного механизма уравнение энергетического баланса системы имеет вид

$$P_{in} = P_d + P, \quad (1)$$

где $P_d = \omega \eta m v^2$ - мощность диссипативных потерь элемента; ω - номинальная круговая частота расчетной полосы частот; η - коэффициент потерь элемента на внутреннее трение; m - масса элемента; v - средняя эффективная виброскорость на поверхности элемента; P - мощность его шумоизлучения.

Элемент механической структуры машины, поверхность которого совершает колебания в направлении нормали (в основном изгибные), является излучателем шума.

Звуковую мощность излучателя механического шума с виброскоростью v на его поверхности принято представлять в виде

$$P = \rho A \sigma v^2 = R \sigma v^2, \quad (2)$$

где $R = \rho c A$ - акустическое сопротивление излучателя; ρ, c - плотность воздуха и скорость звука в нем; A - площадь поверхности излучателя; v - средняя эффективная виброскорость на его поверхности; $\sigma = P / \rho c A v^2$ - коэффициент излучения, равный отношению мощности звука, излучаемого источником площадью A , к мощности, излучаемой идеальным поршневым излучателем с теми же площадью и виброскоростью.

Из равенства (1), при характерном для машин соотношении мощностей $P_d \gg P$, найдем значение квадрата виброскорости

$$v^2 = \frac{P_{in}}{\omega \eta m},$$

подстановка которого в уравнение (2) позволяет получить уравнение для звуковой мощности излучателя в виде

$$P = R \sigma \frac{P_{in}}{\omega \eta m}. \quad (3)$$

Примем во внимание независимость конструктивных элементов как акустических источников, каждый из которых излучает шум на своих резонансных частотах. Тогда, как видно из уравнения (3), мощность шумоизлучения машины в средне- и высокочастотном диапазоне для полосы с номинальной частотой ω определяется энергетической суммой мощностей излучения отдельных элементов конструкции на резонансных частотах изгибных колебаний $P(\Delta\omega) = \sum R_i \sigma_i \frac{P_{in_i}}{\omega \eta_i m_i}$. При этом мощность излучения каждого из элементов будет зависеть от коэффициентов излучения и потерь в соответствующей полосе частот.

Коэффициент излучения σ зависит от частоты колебаний, их вида и формы элемента-излучателя. На низких частотах длина волн колеблющегося тела значительно ниже скорости звука c в воздухе и его характерный размер меньше длины звуковой волны $\lambda = c/f$. Колеблющиеся в противофазе участки излучателя перекачивают звуковую энергию вблизи его поверхности, не излучая ее в пространство. На этих частотах коэффициент излучения $\sigma \ll 1$ и, по мере ухода из этой зоны, возрастает с частотой, сравниваясь с поршневым излучателем. На высоких частотах, когда поперечный размер излучателя b больше длины звуковых волн λ в воздухе, а для плоских излучателей при равенстве длин волн в пластине (изгибных) и в воздухе - условие гидродинамического короткого замыкания, коэффициент излучения принимают за единицу.

В то время, как коэффициент излучения элемента в основном диапазоне практически постоянен и неизменен, коэффициент потерь имеет большой потенциал управления.

Коэффициент потерь η используется для количественной оценки вибродемпфирования. Его величина определяется отношением энергии Ψ , поглощенной за период колебаний (цикл), к максимальной потенциальной энергии U деформации системы

$$\eta = \frac{\Psi}{2\pi U}. \quad (4)$$

Коэффициент потерь η характеризует сдвиг фазы между колебательной силой и виброперемещением $\eta = \operatorname{tg}\theta$. Коэффициент η зависит от материала детали, вида колебаний (продольные, изгибные, крутильные), частоты колебаний. Он имеет различные значения при возбуждения колебаний на резонансных и нерезонансных частотах, при тональном и широкополосном возбуждении.

Известно [1, 9], что значения коэффициента потерь элемента при многочастном возбуждении конструкции отличаются от его значений при одночастотных колебаниях, при этом различие особенно велико на низких частотах (до 50%). Отметим, что при рассмотрении широкополосных колебательных процессов, что особенно важно для акустических расчетов машин, когда в полосе частот возбуждается несколько собственных мод, точные измерения коэффициента потерь η весьма сложны. Для высокочастотной области значения коэффициента потерь при тональном возбуждении на резонансных частотах и при возбуждении случайных колебаний в широких полосах частот практически совпадают. Поэтому в высокочастотной области с достаточной для практических целей точностью можно пользоваться усредненными значениями $\bar{\eta}$, найденными резонансными методами. Наибольший интерес представляют значения η на резонансных частотах при малых изгибных колебаниях, на которых происходит в основном излучение звука.

При резонансных колебаниях максимальная потенциальная энергия равна максимальной кинетической $U = E$, которая для стержня массой m составляет $E - mv_n^2 = ma_n^2\omega_n^2$, где v_n - эффективная виброскорость колеблющегося элемента; a_n - эффективная виброперемещение элемента, ω_n - собственная частота изгибный колебаний стержня моды n .

Величина Ψ равна сумме цикловых диссипативных потерь энергии в материале элемента Ψ_1 и конструктивных потерь энергии на трение в неподвижных болтовых стыках его крепления Ψ_2

$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2. \quad (5)$$

С учетом зависимости (4) выражение (5) приводится к виду

$$\eta = \eta_m + \eta_{cm}, \quad (6)$$

где η_m - коэффициент потерь элемента вне конструкции (определяется потерями в материале и по данным справочников составляет $\eta_m = 0,01-0,003$); η_{cm} - коэффициент потерь в стыках после сборки машины.

Экспериментальные исследования коэффициентов потерь конструктивных элементов машин выполнены резонансным методом [8], при котором величина коэффициента $\eta = \Delta f / f_{рез}$ определяется как отношение ширины Δf резонансной кривой на высоте 3 дБ от максимума (половина амплитуды) к частоте $f_{рез}$ резонанса. Результаты экспериментальных исследований хорошо согласуются с изложенной теорией.

Анализ обобщенных результатов исследований коэффициентов потерь конструктивных элементов машин до и после сборки показал, что на средних частотах $\eta \approx \eta_{cm}$ (в конструкции $\Psi_1 \ll \Psi_2$ вследствие чего $\Psi \approx \Psi_2$), на высоких частотах $\eta \rightarrow \eta_m$ (поскольку $\Psi \rightarrow \Psi_1$). Таким образом, акустическая активность элементов механической структуры машины, генерируемая мощностью P_{in} от виброактивных механизмов, в большой степени зависят от коэффициентов потерь.

Коэффициенты потерь являются интегральными характеристиками демпфирующих свойств конструктивных элементов, обусловленных потерями энергии на внешнее трение в стыках и внутреннее трение в конструкционном материале. Величины коэффициентов потерь

η , на низких и средних частотах зависят прежде всего от демпфирующих свойств соединений, т.е. болтовых стыков деталей.

На специально сконструированном стенде был проведен эксперимент по определению коэффициентов потерь как для свободно подвешенных деталей, так и для конструкции машин в целом. Измерительный стенд включает в себя свободно подвешенную конструкцию, возбуждаемую вибростендом через усилитель мощности от генератора, и устанавливаемый на деталях пьезоакселерометр, который через предусилитель соединен с третьоктавным анализатором.

В табл. 1 приведены средние значения коэффициента потерь η , найденные экспериментально в третьоктавных полосах звуковых частот для конструкции машины (ткацкого станка модели АТПР-120) и для свободно подвешенной детали.

Таблица 1. Средние значения коэффициента потерь η

Частота, Гц	315	630	1250	2500	5000	10000
Конструкция машины	0,016	0,025	0,015	0,007	0,025	0,0015
Свободная деталь	0,008	0,005	0,0047	0,0036	0,003	0,0002

Из приведенных данных видно, что коэффициент потерь η для свободно подвешенной детали значительно меньше, чем для конструкции машины. Иначе говоря, в этом частотном диапазоне коэффициенты потерь η на порядок выше, чем коэффициенты потерь η_m тех же элементов вне конструкции.

Коэффициент потерь материала элемента изменяется в диапазоне $\eta_m = 0,015 - 0,005$, наименьшие значения на высоких частотах. Коэффициент потерь в диапазоне 100-4000 Гц после сборки уменьшается с частотой.

В связи с ростом с частотой величины механического сопротивления стыка при постоянстве кинетической энергии колебаний элемента следует ожидать соответствующего уменьшения цикловых потерь на трение в стыке и падения значений $\eta_{ст}$. В соответствии с этим коэффициент потерь в стыках выражается зависимостью $\eta_{ст} = K / f$. Постоянная K зависит от геометрических размеров, механических характеристик конструкционного материала и жесткости элементов стыка и по данным исследований в среднем равна $K = 12$.

Тогда уравнение (6) по данным экспериментальных исследований может быть представлено в виде

$$\eta = 0,005 + \frac{12}{f}, \quad (7)$$

где первое слагаемое соответствует средней величине $\eta_m = 0,005$, а второе - $\eta_{ст}$, которая зависит от частоты в обратной пропорции.

В основном частотном диапазоне, как показали результаты исследований, величина η зависит от потерь на трение скольжения в болтовых стыках элементов и обратно пропорциональна частоте $\eta = const(f^{-1})$. На низких частотах, обычно в области первых резонансов (до 100 Гц), коэффициент потерь постоянная величина $\eta \approx 0,1$. Затем он уменьшается с частотой до 3000-4000 Гц, где достигает значений коэффициента потерь на внутреннее трение конструкционных материалов $\eta \approx 0,005$. По достижении значений, близких к коэффициенту потерь в материале η_m для отдельной детали, значения примерно постоянны для несущих элементов машины. При инженерных расчетах акустических моделей коэффициент потерь можно принимать по зависимостям

$$\begin{cases} \eta \approx \eta_{cm} = 0,005 + 12/f \text{ при } f \leq 4000 \text{ Гц} \\ \eta \approx \eta_m = 0,007 \text{ при } f > 4000 \text{ Гц} \end{cases} \quad (8)$$

Таким образом, в высокочастотном диапазоне деталь-излучатель в значениях коэффициентов потерь проявляет гетерогенные свойства, в то время как на средних частотах преобладают гомогенные, обусловленные потерями в связях с соседними элементами.

Полученные результаты исследований позволяют оценить возможности управления шумовым режимом в цехах посредством увеличения коэффициента потерь конструктивных элементов. Оказывается возможным увеличение коэффициента потерь за счет снижения коэффициента трения в стыке между соединяемыми неподвижно элементами болтового соединения. Для крупногабаритных сварных конструкций также наблюдается уменьшение значений коэффициента потерь η с увеличением частоты, однако степень этого влияния меньше [8].

Эффективным методом шумозащиты является применение вибропоглощающих материалов и конструкций [10, 11]. Основной способ реализации этого метода заключается в нанесении на вибрирующие поверхности металлических конструктивных элементов специальных покрытий из материалов, обеспечивающих большие внутренние потери колебательной энергии. В результате увеличивается коэффициент потерь конструкции η , подавляются резонансные колебания ее элементов и их шумоизлучение, уменьшается передача вибрационной энергии от генераторов к излучателям шума. Кроме того, повышается срок службы машин за счет уменьшения вибрационной усталости и износа. Эффективность снижения шума при нанесении вибропоглощающего покрытия определяется зависимостью, полученной из уравнения (4) с учетом зависимости (7)

$$\Delta L_{вп} = 10 \lg \frac{\eta_2}{\eta_1} = 10 \lg \frac{\eta_2 + 12/f}{0,005 + 12/f}, \quad (9)$$

где η_1 , η_2 - коэффициенты потерь конструкции до и после демпфирования, η_2 - коэффициенты потерь детали с покрытием до сборки.

При наличии узкополосных спектров виброускорений отдельных конструктивных элементов-излучателей с помощью метода расчетных частот для ткацкого станка выявлены механизмы-генераторы и детали-излучатели и установлен частотный диапазон их акустической активности. Установлено совпадение частот максимумов в узкополосном спектре уровней звукового давления с расчетными частотами возмущающих нагрузок механизмов-генераторов и собственными частотами колебаний деталей-излучателей. Это позволило локализовать соответствующие факторы в спектре шума. Область возмущающих нагрузок от механизмов на поперечных связях располагается в частотном диапазоне 10-70 Гц, а область собственных частот деталей лежит в частотном диапазоне 70-10000 Гц для широкополосного шума станка.

По уравнению (9) выполнена оценка эффективности метода вибропоглощения, реализованного путем нанесения на поперечные связи станка демпфирующего покрытия. Расчет выполнен для покрытия, обеспечивающего повышение коэффициентов потерь на частотах выше 100 Гц до величины $\eta_2 \approx 0,15$, при этом исходные значения η_1 приняты по формулам (8). Как показал расчет, эффективность вибропоглощения на частотах выше 200 Гц составляет от 3 до 13 дБ. Реально, при достаточно умеренном демпфировании, в диапазоне высоких частот уменьшение уровней шума составит не менее 10 дБ.

Как следует из результатов настоящего исследования, метод вибродемпфирования конструктивных элементов путем нанесения вибропоглощающих покрытий имеет большие перспективы в шумозащите машин. При этом требует решения вопрос технологии применения метода для конкретных технических объектов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Поболь О.Н. Основы акустической экологии и шумозащита машин. - М.: Информ-Знание, 2002. - 272 с.
2. Поболь О.Н., Фирсов Г.И. Виброакустические испытания текстильных машин в цеховых условиях // Новые материалы и перспективные технологии. Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием. (Москва, 27-30 ноября 2018 г.). Сборник материалов. Том 1. – М.: ООО «Буки Веди», 2018. – С.755-760.
3. Поболь О.Н., Фирсов Г.И. Оценка шумовых характеристик машин в цеховых условиях (на примере текстильной и легкой промышленности) // Вестник научно-технического развития. - № 12(40). - 2010. - С.12-20.
4. Поболь О.Н., Фирсов Г.И. Проблемы системного подхода к решению задач экологии технических объектов // Вестник научно-технического развития. – 2013. - № 12(76). С.20-34.
5. Добрынин С.А., Фельдман М.С., Фирсов Г.И. Методы автоматизированного анализа вибрации машин. Справочник. - М.: Машиностроение, 1987. - 221 с.
6. Поболь О.Н., Фирсов Г.И. Проблемы экологического мониторинга и управления техногенной системой на основе глобального акустического образа // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. --- 2014. – Т.19, вып. 5. – С. 1450-1453.
7. Никифоров А.С. Акустическое проектирование судовых конструкций. - Л.: Судостроение, 1990. – 198 с.
8. Поболь О.Н., Фирсов Г.И. Проблемы системного подхода к исследованию технических объектов // Актуальные проблемы науки в России. Выпуск V. Том III. - Кузнецк: КИИУТ, 2008. - С.133-142.
9. Никифоров А.С. Вибропоглощение на судах. - Л.: Судостроение, 1979. – 184 с.
10. Боголепов И.И. Промышленная звукоизоляция. – Л.: Судостроение, 1986. – 386 с.
11. Чегодаев Д.Е., Пономарев Ю.К. Демпфирование.- Самара: Изд-во СГАУ, 1997. - 334 стр.
12. Нашиф А., Джоунс Д., Хендерсон Дж. Демпфирование колебаний. - М.: Мир, 1988. – 448 с.

ОЦЕНИВАНИЕ УПРУГО-ДЕМПФИРУЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕЛИНЕЙНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ МАШИН ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРУЖЕНИИ ESTIMATION OF ELASTIC-DAMPING CHARACTERISTICS OF NONLINEAR VIBRATIONAL SYSTEMS OF MACHINES UNDER PULSE LOADING

Статников И.Н., Фирсов Г.И.

Statnikov I.N., Firsov G.I.

Россия, Институт машиноведения им А.А. Благонравова РАН, firsovgi@mail.ru

Известно, что свойства линейной динамической системы описываются импульсной переходной функцией, представляющей реакцию системы на входное воздействие типа дельта - функции. При этом импульсная переходная функция является свободными колебаниями рассматриваемой колебательной системы, находящейся без воздействия извне и имеющей ненулевые начальные условия.

Свойства большого класса квазилинейных колебательных систем однозначно определяются по их свободным колебаниям. Представим свободные колебания квазилинейной колебательной системы с одной степенью свободы в виде

$$G(t) = g(t) + jg_r(t) = A(t)e^{j\psi(t)}, \quad (1)$$

где $g(t)$, $g_r(t)$ - соответственно процесс свободных колебаний и сопряженный по Гильберту процесс, $A(t)$, $\psi(t)$ - огибающая и мгновенная фаза колебаний, $\dot{\psi}(t) = \omega(t)$ - мгновенная частота колебаний. Свободные колебания машин с течением времени затухают, упругая энергия колебаний рассеивается, превращаясь, в основном, в тепловую и акустическую энергию. В соответствии с теорией колебаний [1] закономерности изменения амплитуды и частоты свободных колебаний во времени определяются собственными свойствами системы и не зависят от выбора начальных условий. Поведение амплитуды и частоты свободных колебаний характеризует упруго-диссипативные свойства квазилинейной системы. Различные механизмы превращения упругой энергии в тепловую составляют сущность диссипации энергии или внутреннего трения. Исследование природы диссипативных сил является весьма серьезной проблемой, но основные характеристики рассеивания энергии колебаний могут быть получены в результате анализа затухающего процесса свободных колебаний.

При экспериментальном исследовании диссипативных свойств механических колебательных систем наблюдаются две основные закономерности поведения характеристик диссипации. В одном случае параметры относительного демпфирования, в частности, декремент колебаний, зависят от скорости деформирования, т.е. от частоты колебаний. В этом случае для описания диссипации получили распространение частотно-зависимые модели трения, из которых простейшей является модель вязкого трения. Во втором случае параметры относительного демпфирования не зависят от частоты колебаний, и соответствующие модели трения являются частотно-независимыми (например, гипотеза Е.С.Сорокина [2]).

С учетом различной природы сил трения для их аналитического описания удобнее использовать либо скорость демпфирования, характеризующую длительность затухания колебаний, либо степень демпфирования, показывающую число циклов затухания колебаний. Здесь следует отметить, что существующие определения параметров демпфирования, основанные на измерении только пиковых значений колебаний, не позволяют их использовать при представлении процесса колебаний аналитическим сигналом (1). Поэтому необходимо уточнить определения мгновенных характеристик демпфирования в линейных колебательных системах.

Для оценки скорости затухания воспользуемся величиной скорости изменения логарифма отношения мгновенных амплитуд $A(t)/A(t+\Delta t)$, которую назовем мгновенным коэффициентом демпфирования $h(t)$ свободных колебаний линейной системы:

$$h(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t^{-1} \ln[A(t)/A(t+\Delta t)] = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta A \rightarrow 0}} [\Delta t^{-1} \ln[1 + \Delta A(t)/A(t)]]$$

Значение предела получаем с помощью правила Лопиталья:

$$h(t) = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t^{-1} \ln[1 + \dot{A}(t)\Delta t / A(t)] = \dot{A}(t) / A(t). \quad (2)$$

Из выражения (2) видно, что мгновенный коэффициент демпфирования имеет размерность частоты, обратную размерности времени, и представляет собой логарифмическую производную мгновенной амплитуды процесса свободных колебаний $h(t) = -[\ln \dot{A}(t)] = \dot{A}(t) / A(t)$. При затухании колебаний по экспоненциальному закону $A(t) = A_0 e^{-ht}$ мгновенный коэффициент демпфирования является константой $h(t) = h$.

Рассмотрим выражение для мгновенного логарифмического декремента колебаний:

$$\delta(t) = -\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t^{-1} T(t) \ln[A(t)/A(t+\Delta t)], \quad (3)$$

где $T(t) = 2\pi/\omega(t)$. Величина $A(t)/A(t+\Delta t)$ показывает относительное изменение амплитуды, а отношение $T(t)/\Delta t$ - долю периода свободных колебаний. Следовательно, мгновенный декремент колебаний выражается логарифмом относительного изменения мгновенной амплитуды, приведенным к соответствующей относительной доли периода свободных колебаний. Раскроем выражение (3) для мгновенного декремента колебаний:

$$\delta(t) = \lim_{\substack{\Delta t \rightarrow 0 \\ \Delta A \rightarrow 0}} \left[\frac{T(t)}{\Delta t} \ln \frac{A(t) + \Delta A}{A(t)} \right] = - \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{T(t)}{\Delta t} \ln \left[1 + \frac{\dot{A}(t)\Delta t}{A(t)} \right] =$$

$$= -\dot{A}(t)T(t) / A(t) = -\dot{A}(t) / A(t) f(t), \quad (4)$$

где $f(t) = \dot{\psi}(t) / 2\pi$ - мгновенная частота свободных колебаний. Мгновенный декремент колебаний является безразмерной величиной и характеризует степень затухания свободных колебаний в каждой точке процесса. Отметим, что в случае увеличения длительности наблюдения Δt , когда, например $\Delta t = nT$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), выражение (4) приобретает привычную форму для декремента колебаний: $\delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_t}{A_{t+n}}$.

В колебательных системах с линейными силами упругости, когда $f(t) = \text{const}$, можно, используя мгновенные характеристики диссипации, оценить некоторое среднее значение текущего коэффициента демпфирования и декремента за время наблюдения t :

$$\bar{h} = t^{-1} \int_0^t h(t) dt = -t^{-1} \int_0^t \frac{\dot{A}(t)}{A(t)} dt = -t^{-1} \ln \frac{A(t)}{A_0}, \quad (5)$$

$$\bar{\delta} = t^{-1} \int_0^t \delta(t) dt = -(tf)^{-1} \int_0^t \frac{\dot{A}(t)}{A(t)} dt = -(tf)^{-1} \ln \frac{A(t)}{A_0},$$

где A_0, f - начальная амплитуда в момент $t = 0$ и постоянная частота свободных колебаний. В результате сравнения выражений (3) - (5) получаем формулу связи коэффициентов демпфирования и декрементов колебаний

$$h(t) = \delta(t) / f(t), \quad \bar{h} = \bar{\delta} f, \quad (6)$$

которая показывает, что эта связь, выраженная через частоту свободных колебаний остается справедливой независимо от конкретного вида сил трения в линейной колебательной системе.

В большинстве случаев колебаний инженерных конструкций природа действующих диссипативных сил такова, что частота колебаний, практически не влияет на величину логарифмического декремента, и для описания колебаний в этих случаях следует принимать модель частотно-независимого (внутреннего, конструкционного, гистерезисного) демпфирования, определяемой простой зависимостью [3] $\delta(A) = \delta A^{n-1}$. Данная модель определяет, в частности, линейное ($n=1$), сухое ($n=0$) и нелинейное гистерезисное ($n=2$) трение, величину эквивалентного коэффициента вязкого трения системы с единичной массой, равную $2h = 2\delta A^{n-1}f$, а также величину резонансной амплитуды вынужденных колебаний с системы с линейными упругими силами [3]: $A = (\pi F / \delta k)^{1/n}$, где k - жесткость системы, F - амплитудное значение действующей силы на резонансной частоте, f - частота свободных колебаний, n - показатель, который может быть дробным. Таким образом, получаемая в ходе эксперимента зависимость мгновенного декремента от амплитуды свободных колебаний позволяет выявить природу действующих диссипативных сил в системе.

В тех случаях, когда в системе действует частотно-зависимое трение, удобной представляется модель вида

$$h(A, \omega) = hA^{n-1}\omega^l = \delta A^{n-1}\omega^{l+1} / 2\pi$$

$$\delta(A, \omega) = 2\pi hA^{n-1}\omega^{l-1} = \delta A^{n-1}\omega^l$$

Тогда, например, если амплитуда не влияет на декремент ($n=1$), а величина декремента прямо пропорциональна частоте свободных колебаний ($l=1$), то система обладает вязким линейным трением. В случае выполнения соотношения $l = n$ диссипативные силы описываются известной моделью степенного сопротивления. Тогда эквивалентный коэффициент вязкого демпфирования будет равен $2h = \delta A^{n-1}\omega^{n+1} / \pi$, а резонансная амплитуда вынужденных колебаний $A = \omega(\pi F / \delta k)^{1/n}$.

Таким образом, особенности уменьшения амплитуды свободных колебаний во времени связаны с диссипативными характеристиками рассеяния энергии в системе. Для нелинейных колебательных систем весьма важным представляются зависимости диссипативных характеристик от амплитуды и частоты свободных колебаний. Рассмотренный метод определения мгновенных декремента колебаний и коэффициента демпфирования и соответствующих зависимостей этих параметров от амплитуды и (или) частоты открывает новые возможности идентификации различных вариантов частотно-независимого трения, например, линейное, сухое или нелинейное гистерезисное. В случае частотно-зависимого трения удастся также оценить различные варианты, например, линейное вязкое и нелинейное квадратичное (турбулентное) демпфирования.

Рассмотрим основные модели колебательных систем с различными нелинейными упругими и диссипативными характеристиками действующих сил. При наличии нелинейных сил частотно-зависимого (вязкого) трения дифференциальное уравнение колебаний записывается в виде: $m\ddot{x} + c(A)\dot{x} + K(A)x = 0$, где m - масса, $c(A)$, $K(A)$ - коэффициенты вязкого трения и жесткости, зависящие от амплитуды колебаний. Если ввести обозначения $h(A) = c(A)/2m$, $\omega_0^2(A) = K(A)/m$, то можно записать уравнение свободных колебаний в виде

$$\ddot{x} + 2h(A)\dot{x} + \omega_0^2(A)x = 0. \quad (7)$$

В общем случае коэффициент демпфирования $h(A)$ и собственная частота $\omega_0(A)$ являются медленно меняющимися функциями амплитуды свободных колебаний. Применим к уравнению (7) преобразование Гильберта [4] и перейдем к записи в форме аналитического сигнала

$$\ddot{X} + 2h(A)\dot{X} + \omega^2(A)X = 0. \quad (8)$$

Подставляя в (8) решение в виде аналитического сигнала

$$X(t) = x(t) + jx_r(t) = |X(t)|[\cos\psi(t) + j\sin\psi(t)] = A(t)e^{j\psi(t)}, \quad (9)$$

и его первые две производные

$$\dot{X}(t) = X(t) \left[\dot{A}(t)/A(t) + j\dot{\psi}(t) \right], \quad (10)$$

$$\ddot{X}(t) = X(t) \left[\ddot{A}(t)/A(t) - \omega^2(t) + 2j\dot{A}(t)\dot{\psi}(t)/A(t) + j\dot{\omega}^2(t) \right],$$

получаем систему из двух уравнений, в которых для упрощения записи опущена зависимость от аргумента t :

$$\begin{aligned} \dot{A}/A + h(A) + \dot{\omega}/2\omega &= 0, \\ \ddot{A}/A - \omega^2 + 2h(A)/A + \omega_0^2(A) &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Первое уравнение показывает, что мгновенный коэффициент демпфирования колебаний $h(A)$ представляет собой сумму взятых с обратным знаком логарифмических производных огибающей и мгновенной частоты

$$h(A) = -\dot{A}/A - \dot{\omega}/2\omega.$$

Если в системе действуют линейные силы упругости и мгновенная частота не меняется ($\dot{\omega} = 0$), то мгновенный коэффициент демпфирования может вычисляться по упрощенной формуле (2): $h(A) = -\dot{A}/A$. Если в системе действуют также линейные силы вязкого трения ($h = \text{const}$), то решение уравнения (2) при разделении переменных и интегрировании дает для огибающей экспоненту: $A(t) = A_0 e^{-ht}$, где $A(t) = A_0$ при $t=0$.

Второе уравнение системы (11) позволяет определить мгновенную собственную частоту колебаний:

$$\omega_0^2 = \omega^2 + 2\dot{A}^2/A^2 - \ddot{A}/A + \dot{A}\dot{\omega}/A\omega. \quad (12)$$

Поскольку исследуемый процесс свободных колебаний квазилинейной системы представляет собой узкополосный сигнал, и соответствующие функции $A(t)$ и $\omega(t)$ медленны, то

поправочные (динамические) члены в формуле (12) имеют второй порядок малости, и поэтому ими можно пренебречь. В результате в первом приближении собственная частота колебаний системы равна мгновенной частоте колебательного процесса: $\omega_0(t) = \omega(t)$. В случае линейных упругих сил ($\dot{\omega} = 0$) можно оценить влияние малых членов на частоту свободных колебаний, в частности, при $\dot{A}/A = h$ и $\ddot{A}/A = h^2$ получаем известное выражение $\omega^2 = \omega_0^2 - h^2$.

Рассмотренное выше вязкое трение описывается диссипативными силами, которые прямо пропорциональны скоростям движения масс колебательной системы. Однако многочисленные исследования внутреннего трения в деталях машин свидетельствуют о том, что именно декремент колебаний, а не коэффициент демпфирования, является основной характеристикой диссипации. В частности, декремент колебаний большинства машиностроительных конструкций не зависит от частоты колебаний. Поэтому более адекватными являются модели частотно-независимого трения, например гипотеза Е.С. Сорокина. Соответствующее дифференциальное уравнение можно записать в виде: $\ddot{x} - \delta(A)\omega_0^2 x_r / \pi + \omega_0^2(A)x = 0$, где $\delta(A)$ - декремент колебаний, который в общем случае может быть медленной функцией времени, x_r - решение уравнения, преобразованное по Гильберту. Применим к последнему уравнению преобразование Гильберта и перейдем к аналитическому сигналу $\ddot{X} + \omega_0^2(A)X[\delta(A)j/\pi + 1] = 0$. После подстановок (см.(9) и (10)) получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} \omega\dot{A}/A + \dot{\omega}/2 + \delta(A)\omega_0^2(A)/2\pi = 0, \\ \ddot{A}/A - \omega^2 + \omega_0^2(A) = 0. \end{cases} \quad (13)$$

Второе уравнение системы (13) дает выражение для частоты свободных колебаний:

$$\omega_0^2(A) = \omega^2(t) - \ddot{A}/A,$$

а первое уравнение этой системы определяет мгновенный декремент колебаний:

$$\delta(A) = -\frac{2\pi\dot{A}\omega}{A\omega_0^2(A)} - \frac{\pi\dot{\omega}}{\omega_0^2(A)},$$

откуда при постоянной частоте колебаний ($\dot{\omega} = 0$) и декременте получаем путем разделения переменных и интегрирования решение для огибающей $A(t) = A_0 e^{-\delta\omega_0^2 t / 2\pi\omega}$, которая изменяется по экспоненциальному закону.

Представляет интерес оценка влияния малого демпфирования на частоту свободных колебаний простейшей линейной системы. При экспоненциальном затухании огибающей имеем $\dot{A}/A = \delta^2\omega_0^4 / 4\pi^2\omega^2$, и в результате решения биквадратного уравнения на основе второго уравнения системы (13) получаем $\omega^2 \approx \omega_0^2(A)(1 + \delta^2 / 4\pi^2)$. Отсюда следует, что мгновенная частота процесса свободных колебаний, практически, равна собственной частоте линейной системы с частотно-независимым трением.

Сравнивая решения для моделей частотно-зависимого (вязкого) и частотно-независимого трения, можно сделать следующие выводы. В обоих случаях свободные колебания линейных систем затухают по экспоненте, и поэтому различить их не представляется возможным. Частота свободных колебаний при вязком трении на доли процента меньше, а при частотно-независимом трении больше, чем собственная частота системы. Однако ввиду малости этого различия, его не представляется возможным использовать для практического выявления механизмов диссипации колебаний. Чтобы выявить тонкие особенности сил трения необходимо выполнить анализ свободных колебаний с изменением собственной частоты системы, например, за счет вариации массы или упругости, либо за счет собственно нелинейных упругих сил. При этом если с изменением собственной частоты будет наблюдаться пропорциональное изменение коэффициента демпфирования, а

декремент останется постоянным, то имеет место частотно-независимое трение. И наоборот, если коэффициент демпфирования не меняется, а декремент обратно пропорционален частоте, то наблюдается частотно-зависимое (вязкое) трение.

В соответствии с природой сил трения рассмотренные показатели демпфирования могут более сложным способом зависеть от амплитуды и частоты колебаний. В частности известно, что декремент колебаний деталей машин существенно зависит от амплитуды колебаний. В этом случае уравнение свободных колебаний системы с одной степенью свободы можно записать в виде: $\ddot{X} + \omega_0^2 X (\delta A^{n-1} j / \pi + 1) = 0$, и в результате его решения с помощью (9) и (10) получаем нелинейную зависимость мгновенного декремента от амплитуды: $\delta(A) = -\dot{A}(t) / A(t) f(t) = \delta A^{n-1}$. Данная модель описывает конкретные варианты частотно-независимых диссипативных характеристик, приведенные в ([5], глава 2, табл.5).

Итак, благодаря тому, что нелинейные диссипативные и упругие силы совершенно различным способом влияют на собственные колебания: диссипация энергии приводит к своеобразному уменьшению мгновенной амплитуды, а упругость связывает определенной зависимостью частоту и амплитуду колебаний, открываются возможности выявления нелинейных характеристик колебательной системы при импульсном воздействии [6, 7].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Бидерман В.Л. Теория механических колебаний. - М.: Высшая школа. - 1980. - 408 с.
2. Цейтлин А.И. О линейных моделях частотно-независимого трения // Механика твердого тела. - 1978. - № 3. - С.18-28.
3. Пановко Я.Г. Внутреннее трение при колебаниях упругих систем. - М.: Физматгиз. - 1960. - 190 с.
4. Feldman M.S. Hilbert Transform Applications in Mechanical Vibrations. Chichester: Wiley, 2011. 292 p.
5. Добрынин С.А., Фельдман М.С., Фирсов Г.И. Методы автоматизированного исследования вибрации машин. - М.: Машиностроение. - 1987. - 224 с.
6. Фирсов Г.И. Оценка погрешностей вычисления мгновенных характеристик свободных колебаний динамических систем // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2015. - № 1. – С.22-28.
7. Статников И.Н., Фирсов Г.И. Оценка модальных характеристик механических колебательных систем при импульсном возмущении // Южно-Сибирский научный вестник. – 2014. - № 3(7). - С.70-74.

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММЫ ДЛЯ РАСЧЕТА ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛГОРИТМА BOX-COUNTING THE DEVELOPMENT OF A PROGRAM FOR CALCULATING THE FRACTAL DIMENSION OF SURFACES WITH THE USE OF THE ALGORITHM BOX-COUNTING

Фомичева Н.Б., Нечаев Л.М., Маркова Е.В., Канунникова И.Ю.

Fomicheva N..B., Nechaev L.M., Markova EV, Kanunnikova Ir.Yu..,

Россия, ФГБОУ ВО Тульский государственный университет, nbfb2@yandex.ru

Для количественного описания кристаллической структуры материалов, с учетом формы, геометрии и особенностей взаиморасположения элементов, изучаемых структур,

широкие возможности обеспечивает использование системного подхода. Одной из разновидностей такого подхода является применение аппарата теории фракталов. Открытая Мандельбротом Б.Б. [1] общая закономерность геометрических свойств физического мира, проявляющаяся в самоподобии его строения, нашла многочисленные приложения в физике, металлографии, экономике, компьютерной графике. Базовым понятием теории фракталов является размерность множества. Существуют различные способы определения размерности, например размерность Минковского или Хаусдорфа. В большинстве случаев эти подходы совпадают.

Для вычисления фрактальной размерности конфигурации границ зерен в плоскости шлифа и профилей поверхностей разрушения на кафедре физики ТулГУ была создана данная программа.

По определению размерность Минковского вычисляется, как $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\ln(N(\epsilon))}{-\ln(\epsilon)}$, где $N(\epsilon)$ - минимальное число множеств диаметра ϵ , которыми можно покрыть исходное множество. Алгоритм Box-Counting [2], является способом приближенного вычисления этого предела для бинарных изображений.

В случае таких изображений можно рассматривать размерность Box-Counting как меру сложности изображения. Алгоритм, основан на наложении на изображение квадратных сеток с различным шагом и подсчете числа ячеек, содержащих ненулевые пиксели изображения. Детальное описание алгоритма можно найти в [3].

Изображения реальных структур материалов часто зашумлены и требуют предварительной обработки. Наибольшую проблему представляют “толстые” кривые. То есть линии толщиной более чем в один пиксель. Для решения этой проблемы применяли алгоритм Зонга-Суня [4]. Алгоритм Зонга-Суня является алгоритмом топологического утончения и основан на удалении граничных пикселей изображения до тех пор, пока все линии не станут толщиной в один пиксель.

На рис. 1 показан результат работы алгоритма Зонга-Суня. Белым цветом изображена полученная утонченная линия, черным – исходное изображение кривой.



Рис.1 Результат работы алгоритма Зонга-Суня.

Главное окно программы (рис. 2). Слева загруженное изображение и результат его обработки.

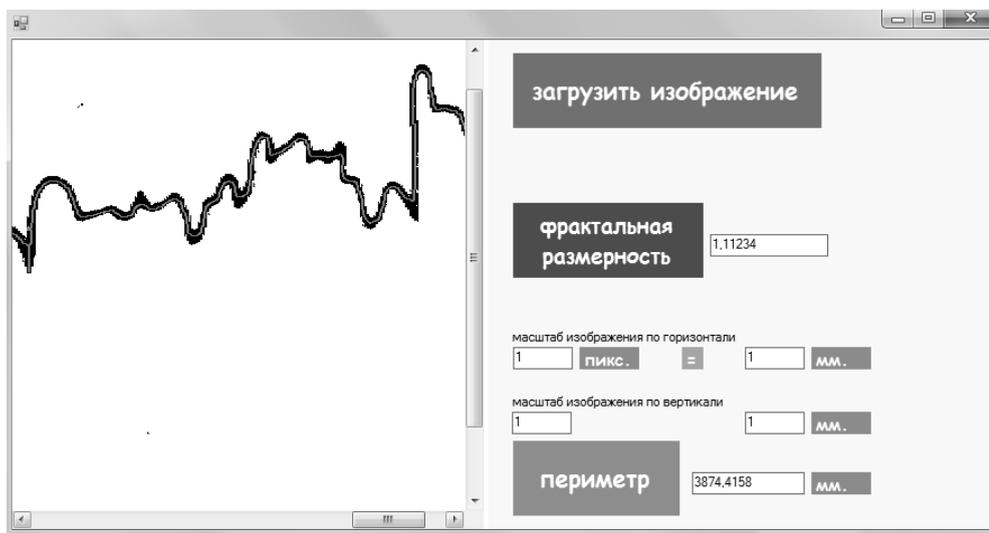


Рис.2 Главное окно программы.

Программа была апробирована на реальных объектах. Микроструктуры газотермических напыленных покрытий порошками на основе системы Fe-Cr-Ni-Si с содержанием кремния от 0 до 8 мас.% и результаты их обработки с использованием методики мультифрактальной параметризации были предоставлены авторами работы [5].

Для всех образцов значения фрактальной размерности, вычисленные с использованием описанной выше программы, с хорошей точностью (совпадение до 2-го знака после запятой) соответствовали полученным ранее в [5].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1 Mandelbrot B.B. The fractal geometry of nature. SanFrancisco: W.H.Freeman.1982; Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований, 2002.
- 2 Встовский Г.В., Калмыков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов //Москва-Ижевск,НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика» 2001, 116с.
- 3 Иванова В. С. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов / В. С. Иванова, И. Р. Кузеев, М. М. Закирничная. -Уфа : Изд-во УГНТУ, 1998. - С. 77-140.
- 4 Иванова В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов //М., Наука, 1992, 160с.
- 5 Иванова В. С. Фрактальная параметризация структур в радиационном материаловедении / В. С. Иванова, Г. В. Встовский, А. Г. Колмаков, В. Н. Пименов. -М. : Интерконтакт Наука, 1999. - 141 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ГЦК СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ КИНЕТИЧЕСКОГО МОНТЕ-КАРЛО COMPUTER SIMULATION OF NITRIDES FCC COATINGS GROWTH

Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О.,Сергевнин В.С.
Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskiy A.O., Sergevnnin V.S.
Россия, НИТУ «МИСус», avchernogor@gmail.com

В настоящее время активно развиваются компьютерные методы численного интегрирования физических процессов, в том числе для прогнозирования структуры и свойств

материалов [1, 2]. Среди всех методов компьютерного моделирования, большой интерес представляют различные вариации метода кинетического Монте-Карло, который позволяет рассчитывать поведения систем с колfdичеством элементов более одного миллиона даже на персональном компьютере. В данной работе предложена модель роста многокомпонентных покрытий методом Монте-Карло. В основу модели легли ранее разработанные модели массопереноса-плазмы вакуумной дуги [3, 4] для расчёта плазменного потока и его энергетических параметров. Расчёт энергий взаимодействия (E_i , E_k , E_s) осуществляется методом теории функционала плотностей, который получил широкую популярность при расчёте энергетических параметров соединений и энергии диффузии атомов, в частности для нитридов переходных металлов. Для параметров взаимодействия атомов в покрытии применялись энергии взаимодействия выполненных на вычислительном кластере t-mini методом DFT.

Сложность компьютерных расчётов структурообразования покрытий заключается в большом объёме атомов. Поскольку даже в случае изучения особенностей роста тонких плёнок толщиной порядка сотен нанометров, количество атомов превышает миллион.

Совершенно очевидно, что только стохастические методы способны обеспечить быстрые расчёты таких систем. Кроме того, правильно организованный алгоритм таких расчётов обладает точностью сравнимой с методами молекулярной динамики. В данной работе в качестве стохастического метода был выбран метод кинетического Монте-Карло, который способен с высокой точностью рассчитывать эволюцию и поведение в динамике многоатомных систем, путём структурирования фундаментальных процессов. Последнее является преимуществом данного метода, поскольку появляется возможность вручную определять единицу времени (шаг интегрирования) через привязку к конкретному физическому явлению. В данной работе предложено использовать за единицу времени путь диффузии.

Атомы, поступающие на подложку, характеризуются энергиями, отличающейся в большую сторону от равновесной. В результате протекает процесс миграции атома до тех пор, пока он не займет равновесное положение. Таким образом осуществляется расчёт вероятностей для каждого атома растущего покрытия. Затем генерируется случайное число от 0 до 1, которое сравнивается с рассчитанными вероятностями. В результате сравнения выбирается первая группа атомов с вероятностью больше, чем сгенерированное число и происходит дальнейшая случайная выборка атома из заданной группы, и случайная выборка позиции для диффузии.

Для верификации модели были выполнены расчёты для бинарной системы TiN при различных температурах подложки, выраженной в эВ. Температура 1 соответствовала когезионной энергии для соединений TiN. По результатам расчётов было установлено влияние температуры на структуру покрытия. На рисунке 1 представлен график зависимости доли испарённых атомов и коэффициент шероховатости в зависимости от температуры.

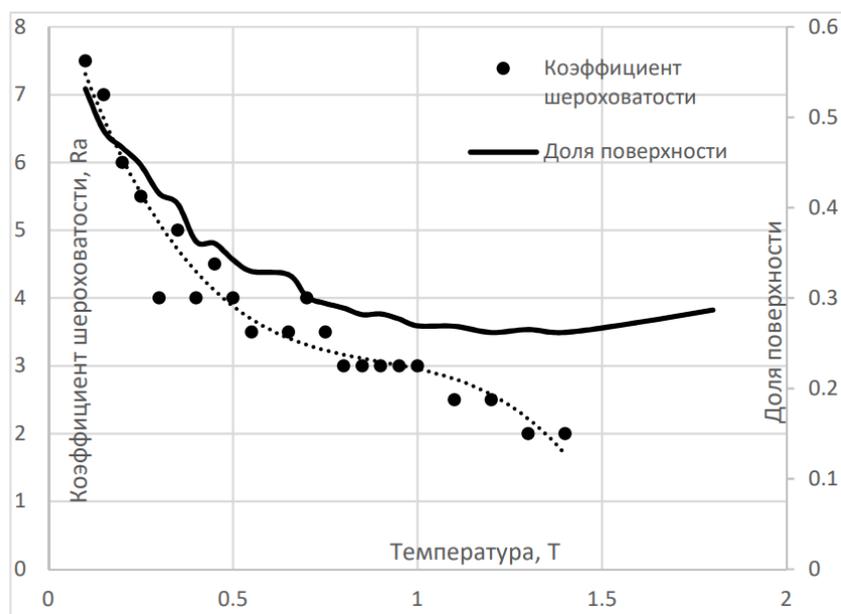


Рис.1 Влияние температуры подложки на коэффициент шероховатости и долю поверхности покрытия.

В первую очередь следует отметить, что в зависимости от температуры подложки можно выделить несколько температурных интервалов, в которых механизмы роста покрытий совпадают. Для определения механизмов роста покрытий были проанализированы визуальные представления структур покрытий и распределения заполненности слоёв атомами, по которым строились кумуляты и гистограммы. Путём аппроксимации различными уравнениями: линейные, логарифмические и экспоненциальные, выбирались для соответствующей температуры наиболее точно описывающие кумуляту распределения наполненности слоёв. Согласно полученным результатам при температурах подложки до 150 °С покрытия характеризуются высокой пористостью, а механизм роста – островковый. При нагреве от 150 до 350 °С происходит уплотнение структуры, однако по прежнему наблюдаются трещины между столбцами, хотя доля пор снижается до 17 %. При дальнейшем нагреве формируется плотное покрытие по эпитаксиальному механизму.

В результате работы предложена модель роста покрытий на основе кубических нитридов, которая позволяет рассчитывать структуру покрытий в зависимости от температуры подложки, при этом в алгоритм модели заложена возможность расчёта потенциала смещения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-19-00555).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Wang P., W. He, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen / Monte Carlo simulation of column growth in plasma spray physical vapor deposition process // Surface and Coatings Technology, Volume 335, 15 February 2018, Pages 188-197.
2. Christian Rieck, Andreas Buck, Evangelos Tsotsas / Modeling of layering growth processes using a Monte Carlo approach // IFAC-PapersOnLine, Volume 48, Issue 1, 2015, Pages 99-104.
3. A. V. Chernogor, I. V. Blinkov, D. S. Belov, V. S. Sergevnin, and A. O. Volkhonskii / Analysis of the Structure of Multilayer Nanocrystalline Coatings Based on Plasma Mass Transfer Parameters Calculated by the Monte Carlo Method / Technical Physics Letters, 2019, Vol. 45, No. 2, pp. 75–78.
4. A. V. Chernogor, I. V. Blinkov, A. O. Volkhonskii / Monte Carlo calculation of the energy parameters and spatial distribution of the cathodic arc ions while passing through the macro-particles filters // International Journal of Computational Physics Series 1(1), 30-34.

**ПОВЕДЕНИЕ ПРИ УДАРЕ ЛИТЕЙНЫХ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ
АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
IMPACT BEHAVIOR OF CASTING DISPERSION-STRENGTHENED ALUMINUM MATRIX
COMPOSITE**

Чэнь Ицзинь, Курганова Ю.А., Щербаков С.П.
Chen Yijin, Kurganova Yu.A., Scherbakov S.P.

*Россия, Московский государственный технический университет имени н.э. Баумана,
chenyijin@yandex.ru*

Алюмоматричные композиционные материалы (АКМ) - класс гетерофазных материалов в пластичной алюминиевой матрице, упрочненных высокомодульными, высокопрочными наполнителями. Кроме сохранения свойств алюминиевой матрицы и наполнителя, АКМ обладает приобретенным преимуществом: низкой плотностью при высокой удельной прочности и жесткости. Эффективное применение АКМ зарегистрировано в ряде промышленных областей: машиностроении, приборостроении, авиастроении, космической технике и др [1-7]. Интерес исследователей к новым составам продолжает расти [8-18].

Анализ тематической научной информации показал, что несмотря на наличие информации о механических свойствах, исследований поведения дисперсно-упрочненных АКМ при ударе остается мало изученным [19-21]. Тем не менее данный вид исследований является привлекательным как с теоретической, так и с практической точки зрения. Таким образом, исследования поведения АКМ при ударе являются актуальными.

За объект исследования выбран АКМ с матрицей АД0 (по ГОСТ 4784-97, %мас: до 0,4 Fe, до 0,25 Si, до 0,07 Zn, до 0,05 Cu, до 0,05 Ti, до 0,05 Mg, ост. Al) и дискретными наполнителями в виде частиц карбида кремния SiC (таблица 1), нановолокон оксида алюминия Al₂O₃ (таблица 2).

Таблица 1. Свойства частицы SiC

Частица	Кристаллическая структура	HV (ГПа)	Плотность (г/см ³)	Модуль на разрыв (ГПа)	Прочность на разрыв (ГПа)
SiC	ГЦК	24-28	3,19-3,21	350-490	0,4-1,7

Таблица 2. Свойства нановолокна Al₂O₃

Волокно	Фаза	Диаметр (нм)	Плотность (г/см ³)	Термостабильность	Прочность на разрыв (ГПа)	Модуль на разрыв (ГПа)
Al ₂ O ₃	γ	10-20	3,98	до 1200 °С	12	400

Экспериментальные образцы композиционного материала изготовили жидкофазным методом механического замешивания. Для решения проблемы смачиваемости при введении легковесной фракции в случае Al₂O₃ использовали транспортные порошки меди ПМС-1 [10]. Для сравнительного анализа при идентичных условиях были выплавлены четыре состава (таблица 3).

Таблица 3. Состав экспериментальных образцов

Номер образца	Состав образцов (мас.%)	
	Матрица	Наполнитель
1	АД0	-
2	АД0	1% SiC

3	АД0	1%Cu
4	АД0	1%Cu+1%Al ₂ O ₃

Ударный изгиб проводили по методу Шарпи на образцах с U- и V-образными надрезами (ГОСТ 9454—78, Рис.1) с помощью маятникового копра с регулируемой энергией удара серии РН 300 Дж (Фирмы walter+bai ag, Швейцария). При испытании максимальная энергия удара 300 Дж, скорость движения маятника в момент удара 5,5 м/с.

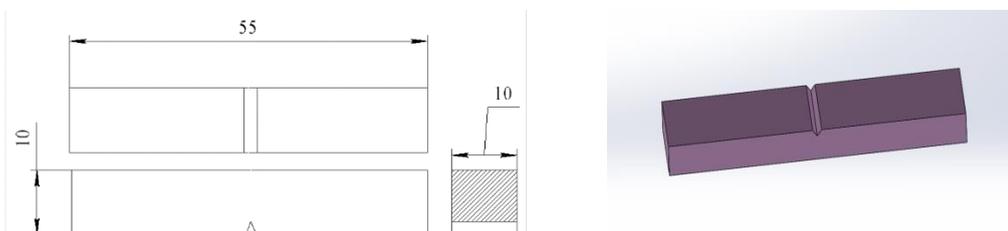


Рис.1 Схема образца с концентратором напряжений V-образным.

В ходе испытания максимальная приложенная энергия в 300 Дж оказалась не достаточной для разрушения образцов 1 и 3 (Рис. 2).

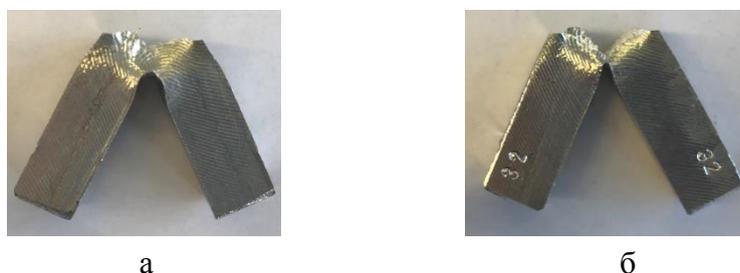


Рис.2 Статус разрушения образцов после удара: а. АД0, б. АД0+1%Cu.

Образцы наполненные дискретным высокопрочными компонентам разрушились полностью (Рис.3).

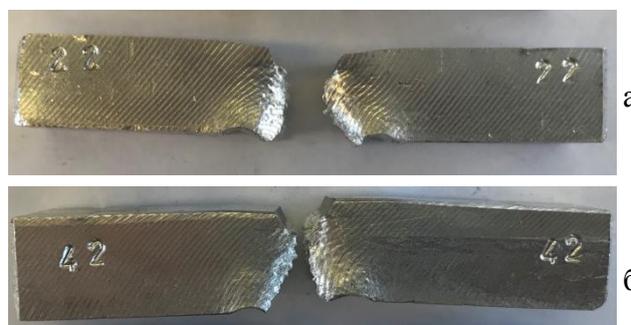


Рис.3 Статус разрушения образцов после удара: а. АД0+1%SiC, б. АД0+1%Cu+1%Al₂O₃.

Количественное выражение работы удара исследуемых образцов продемонстрированы на рисунке 4. Средняя работа удара образцов исходного матричного материала АД0 равна 67,4 Дж, столь высокое значение работы воспринимаемого удара объясняется особенностями алюминия. Анализ структуры предствален на Рис. 5, видно что матричный сплав демонстрирует грубую пластическую деформацию во время разрушения. Было доказано, что материалу необходима высокая энергия для разрушения.

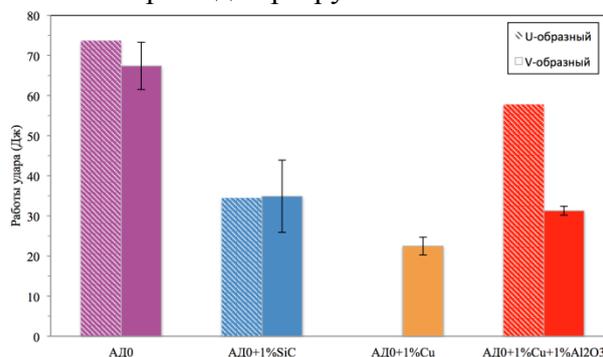


Рис.4 Работа удара исследуемых образцов.



а

б

Рис.5 Структура изломов исследуемых образцов АД0: а) $\times 8$, Olympus SZ61; б) $\times 100$, Tescan Vega II LMH.

После введения наполнителя, работа удара снижается, что закономерно и объясняется наличием высокопрочных компонентов.

Интересно рассмотреть поведение наполненных образцов, так при сравнении наполнителя SiC и Al_2O_3 , ударная вязкость уменьшается на 10,3% (Рис.6,7).

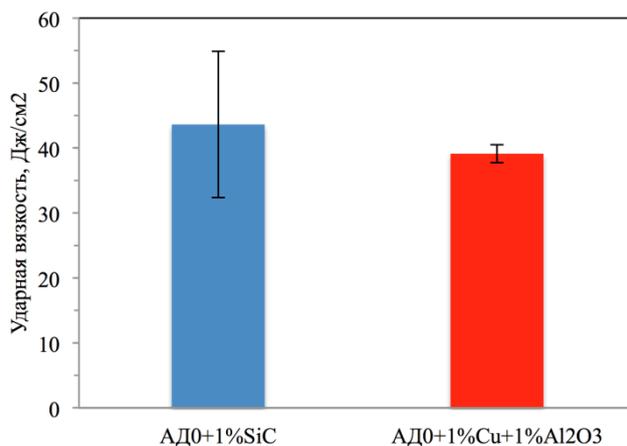
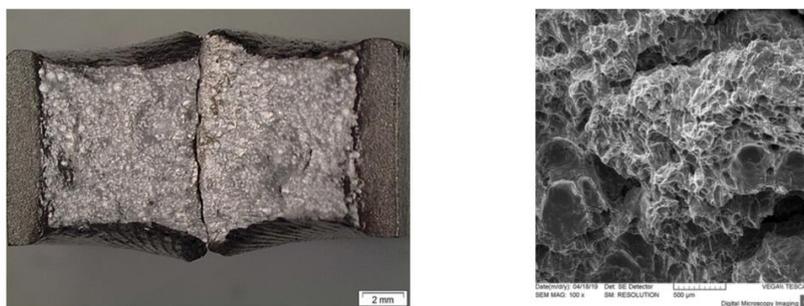
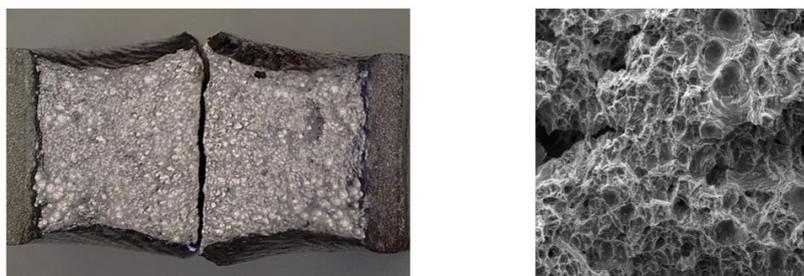


Рис.6 Ударная вязкость наполненных образцов АД0+1%SiC и АД0+1%Cu+1%Al₂O₃.



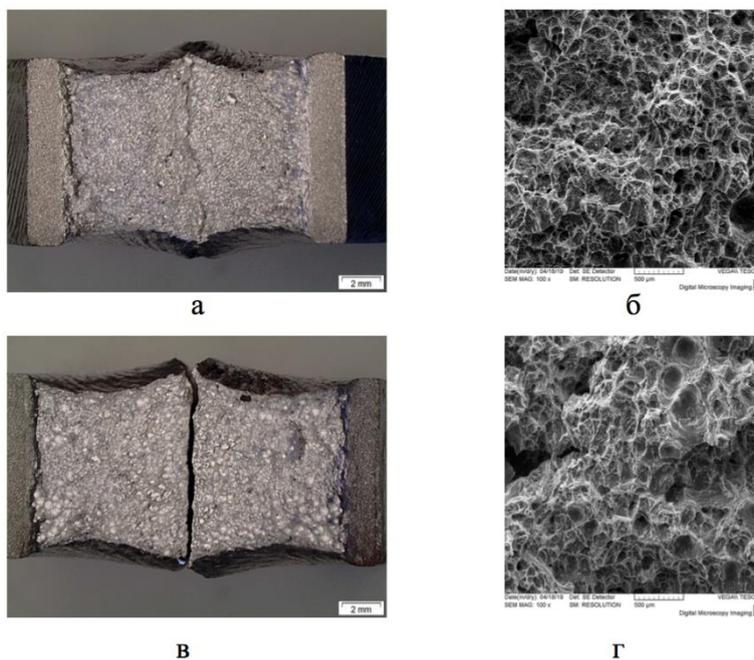
а

б



*Рис.7 Структура изломов исследуемых образцов : а,б) для образцов наполненного SiC;
в,г) для образцов наполненного Si+Al₂O₃.*

При сравнении образцов 3 и 4 устанавливается разница работы удара (Рис. 4). Структурные исследования(Рис.8) показали, что на поверхности образца АД0+1%Cu существует большое количество крошечных ямочек, а на поверхности образца АД0+1%Cu+1%Al₂O₃ форма ямки увеличивается.



*Рис.8 Структура изломов исследуемых образцов : а,б) для образцов наполненного Si;
в,г) для образцов наполненного Si+Al₂O₃.*

Таким образом, наличие дискретных упрочнителей в алюминиевой матрице снижает работу удара, причем чем прочнее наполнитель (SiC 0,4-1,7 ГПа, Al₂O₃ 12 ГПа, таблицы 1,2),

тем меньше ударная вязкость. Анализ поведения изломов демонстрирует образование нестабильной трещины, что исключает опасность хрупкого разрушения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Курганова Ю.А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы: учеб.пособие / Ю.А. Курганова, А.Г. Колмаков. - М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. - 141 с.
2. Чэнь Ицзинь. Металломатричные композиционные материалы. Перспективы эффективного применения и получения (обзор)//Технология металлов. 2017. № 10. С. 25-30.
3. Chawla N., Chawla K.K. Metal matrix composites. (New York: Springer). 2013. p.370
4. Rawal S.P. Metal-matrix composites for space applications//JOM. 2001. V.53(4). P.14-17.
5. Nakanishia H., Kakiharara K., Nakayamaa A., Murayamab T. Development of aluminum metal matrix composites (Al-MMC) brake rotor and pad//JSAE review. 2002. V.23(3). P.365-370.
6. Chawla N, Chawla K.K. Metal-matrix composites in ground transportation//JOM. 2006. V.58(11). P.67-70.
7. Miracle D.B. Metal matrix composites – From science to technological significance// Composites science and technology. 2005. V.65. P.2526–2540
8. Елшина Л.А., Мурадымов Р.В., Квашничев А.Г., Вичужанин Д.И., Молчанова Н.Г., Панкратов А.А. Синтез новых металломатричных композитных материалов Al–Al₂O₃–графен//Расплавы. 2017. №3. С. 185-200.
9. Tjong S.C. Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets// Materials Science and Engineering R. 2013. V.74. I.10. P. 281–350.
10. Курганова Ю.А., Чэнь И. Получение образцов литейного металломатричного композиционного материала системы Al–нановолокно Al₂O₃//Заготовительные производства в машиностроении. 2018. № 11. С. 524-528.
11. Гусев В.Г., Соболюков А.В., Аборкин А.В., Алымов М.И. Моделирование энергосиловых параметров обработки в планетарной мельнице и оценка их влияния на размер частиц композиционного порошка сплав AMg2/графит//Металлы. 2019. № 1. С. 27-34.
12. Аборкин А.В., Бабин Д.М., Мочанов А.Н., Алымов М.И. Влияние температуры спекания под давлением на структуру и механические свойства композиционного материала AMg2/нановолокна γ -Al₂O₃//Письма о материалах. 2019. № 1. С. 75-80.
13. Паничкин А.В., Калашников И.Е., Кшибекова Б.Б., Имбарова А.Т. Разработка нового наполнителя для дискретного армирования литых алюмоматричных композиционных материалов карбидом титана//Комплексное использование минерального сырья. 2018. № 2. С. 76-88.
14. Kallip K., Babu N.K., AlOgab K.A., Kollo L., Maeder X., Arroyo Y., Leparoux M. Microstructure and mechanical properties of near net shaped aluminium/alumina nanocomposites fabricated by powder metallurgy// Journal of Alloys and Compounds. 2017. V.714. P.133-143.
15. Ivanov K.V., Fortuna S.V., Kalashnikova T.A., Glazkova E.A. Effect of alumina nanoparticles on the microstructure, texture, and mechanical properties of ultrafine-grained aluminum processed by accumulative roll bonding// Advanced engineering materials. 2019. V.21, 1701135
16. Pourhosseini S., Beygi H., Sajjadi S.A. Effect of metal coating of reinforcements on the microstructure and mechanical properties of Al- Al₂O₃ nanocomposites //Materials Science and Technology. 2018. V.34(2). P.145-152.
17. Xie X., Chen C., Ji G., Xu R., Tan Z., Xie Y., Li Z., Liao H. A novel approach for fabricating a CNT/AlSi composite with the self-aligned nacre-like architecture by cold spraying//Nano Materials Science. 2019. (В печать).
18. Chen M., Fan G., Tan Z., Yuan C., Guo Q., Xiong D., Chen M., Zheng Q., Li Z., Zhang D.

- Heat treatment behavior and strengthening mechanisms of CNT/6061Al composites fabricated by flake powder metallurgy//Materials Characterization. 2019. V.153. P. 261-270
19. Ozden S., Ekici R., Nair F. Investigation of impact behaviour of aluminium based SiC particle reinforced metal–matrix composites//Composites part A: applied science and manufacturing. 2007. V.38. P.484-494.
20. Bonollo, F., Ceschini, L., Garagnani, G. L. Mechanical and impact behaviour of (Al₂O₃)p/2014 and (Al₂O₃)p/6061 Al metal matrix composites in the 25–200° C range//Applied composite materials. 1997. V.4. P.173-185.
21. Friend, C.M. Toughness in Metal Matrix Composites//Materials Science and Technology. 1989. V.5. P.1-7.

**ВЫЯВЛЕНИЕ ОСТАТКОВ ЛИТОГО СТРОЕНИЯ И ИХ РОЛЬ В
ДЕФОРМИРОВАННОЙ СТАЛИ
IDENTIFICATION OF THE REMAINS OF THE AS-CAST CONDITION AND
THEIR ROLE IN THE DEFORMED STEEL**

Швеёва Т.В., Швеёв А.И.

Shveyova T.V., Shveyov A.I.

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», asttv@mail.ru

Для изготовления деталей различного функционального назначения используют полуфабрикаты, получаемые литьем, сваркой, пластической деформацией и т.д. [1,2]. Вид полуфабриката оказывает существенное, а в отдельных случаях и ключевое, влияние на свойства готового изделия. Сравнительный анализ механических свойств литой и деформированной стали показывает, что несомненным преимуществом обладают изделия, полученные с применением горячей деформации (табл. 1) и такое преимущество наблюдается в сталях с различным содержанием углерода. В случае дополнительного деформирования стали на этапах металлопердела в машиностроительном производстве и последующей термической обработки изделий уровень прочностных и пластических свойств сплава увеличивается [3,4].

Такой эффект достигается за счёт разрушения литой структуры и уменьшения дендритного строения, устранения пористости и дробления неметаллических включений и карбидов, а также за счет заварки микродефектов стали при её пластическом деформировании в горячем состоянии.

Таблица 1. Свойства углеродистой стали в литом и деформированном состоянии

Содержание углерода, % масс.	Литая сталь		Сталь после горячейковки		Увеличение (%) свойств на деформированной стали	
	σ_B , МПа	ϵ , %	σ_B , МПа	ϵ , %	σ_B , МПа	ϵ , %
0,2	37 0	16	42 0	22	13, 5	25, 0
0,4	53 0	14	57 0	19	7,5 5	35, 7
0,55	60 0	10	68 0	12	13, 3	20, 0

Примечание: σ_B – предел прочности, ϵ – относительное удлинение

В таблице 2 приведено сопоставление прочностных и пластических свойств стали 40X, используемой для изготовления деталей по различным технологическим структурам.

Таблица 2. Механические свойства стали 40X

п/п	Вид заготовки для изготовления детали	Механические свойства детали					
		σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_{-1} , МПа	σ_K , МДж/м ²	δ , %	ψ , %
1.	Отливка (литье в песчано-глинистую форму)	20	90	86	5,0	1	0
2.	Сортовой прокат (после нормализации)	90	20	03	5,0	0	2
3.	Поковка из литой заготовки (после нормализации)	85	20	60	5,5	7,6	6
4.	Поковка из сортового проката (после нормализации)	66	55	79	3,0	0,9	4

В последнее время расширяется объем производства металлопроката из стали с машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Сечение таких заготовок значительно меньше, нежели сечение традиционного слитка, полученного в изложницах. Исходя из этого при изготовлении идентичного профиля проката степень вытяжки (деформации) стали с МНЛЗ будет ниже, чем из слитка. Различие в степени деформации металлопродукции оказывает существенное влияние на показатели ударной вязкости стали и, особенно, при пониженных температурах. В таблице 3 представлена температурная зависимость ударной вязкости стали 40X с различной степенью ее деформации в горячем состоянии. Результаты показали, что для достижения аналогичных значений по ударной вязкости со сталью традиционного способа производства «слиток-блюм-прокат» необходима обязательная деформация литой заготовки сечением 300×450 мм до получения проката Ø62 мм и менее.

Таблица 3. Температурная зависимость ударной вязкости стали 40X

Технология производства проката	Ударная вязкость (МДж/м ²) при температуре, °С				
	+20	-20	-40	-60	-80
Традиционная из слитка (Ø95мм)	15,2	14,7	11,8	8,4	8,0
Сталь МНЛЗ* (Ø95мм) с	13,2	9,8	9,5	7,5	6,5
Сталь МНЛЗ* (Ø82мм) с	14,0	11,4	9,4	8,2	7,6
Сталь МНЛЗ* (Ø62мм) с	16,0	11,9	10,7	8,6	8,3

Базируясь на вышеизложенных результатах, можно с уверенностью говорить о связи между структурным состоянием стали с показателями ударной вязкости и, особенно, при пониженных температурах. Недостаточная степень деформации является причиной сохранения остатков литого строения стали и, как следствие, это приводит к снижению сопротивляемости разрушению при ударном изгибе. В случаях спорной ситуации или неверной интерпретации увиденного микростроения при металлографическом анализе, испытания на ударный изгиб при низких температурах позволяют выявить остатки литого строения в деформированной стали. При выборе и применении металлопроката для изготовления ответственных деталей машин должно учитываться такое состояние стального полуфабриката. Для наиболее нагруженных в эксплуатации зон участков детали необходимо на стадиях металлопередела добиваться в этих местах максимально возможной степени деформации при горячих видах обработки давлением (ковке, штамповке и т.д.).

Таким образом, литое строение в стали существенно снижает её механические свойства, а выявленные его остатки в деформированной стали целесообразно проводить по результатам испытания на ударный изгиб при пониженных температурах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Батышев А. И. Заготовки в машиностроении/А. И. Батышев – М.: изд-во МГОУ, 2004. – 189 с.
2. Галимов Э. Р. Выбор и способы изготовления заготовок для деталей машиностроения: Учебник/Э. Р. Галимов, Е. П. Круглов и [др.] – Казань: Издательство Казанского ун-та, 2016. – 265 с.
3. Асташенко В.И. Контроль качества и наследственность строения стали при технологическом металлопеределе/В. И. Асташенко, А.И. Швейв, Т.В. Швейва – М.: Academia, 2011. – 239 с.
4. Бернштейн М.Л. Структура и механические свойства металлов/М.Л. Бернштейн, В.А. Займовский. – М. : Металлургия, 1970. – 472 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ АНТИФРИКЦИОННЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ТРИБОИСПЫТАНИЙ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА INVESTIGATION OF THE SURFACE OF ANTIFRICTION ALLOYS AFTER TRIBOLOGICAL TESTS BY ELECTON MICROSCOPY AND X-RAYS TECHNIQUES

Шкалей И.В., ЩербакOVA О.О., Муравьева Т.И.
Shkalei I.V., Shcherbakova O.O., Muravyeva T.I.

Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, ioann_shiva@list.ru

Разработка новых материалов, используемых в механизмах трения, например, в подшипниках скольжения [1] является актуальной задачей на сегодняшний день. Все большее применение в подобных узлах трения находят антифрикционные алюминиевые сплавы [2] - в связи с их небольшой стоимостью и высокими эксплуатационными свойствами. Вместе с тем,

для достижения лучших характеристик и решения более сложных задач актуально дальнейшее совершенствование составов. Для этого необходимо правильно и научно обоснованно подбирать состав сплавов. В работах [3,4] показано, что в качестве антифрикционных материалов для подшипниковых узлов одними из оптимальных считаются сплавы на основе системы Al-5%Si-4%Cu с добавками легкоплавких элементов. Варьирование количеством составляющих элементов может влиять на структуру и свойства сплавов данной системы. Целью настоящей работы было изучение антифрикционных алюминиевых сплавов с применением комплексного метода исследования для оценки эффективности различных составов.

Объектами исследования являлись образцы новых модельных сплавов на основе системы Al-5%Si-4%Cu-4%Sn с добавками легкоплавких элементов -Pb, Bi, Cd (около 0,5% каждого) в литом и термообработанном состоянии. Проводили трибологические испытания, после которых исследовали изменения, происходящие на контактных поверхностях при трении. Для изучения морфологии и элементного состава использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) «Quanta-650» с микроанализатором EDAX. Изображения получали с использованием детекторов вторичных и обратноотраженных электронов. Для получения информации о параметре решётки поверхностных слоёв материала и о деформации этой решётки после трения был проведен рентгеноструктурный анализ на дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Анализ полученных СЭМ-изображений показал, что все исследуемые сплавы, несмотря на некоторое различие в составе близки по структуре и имеют сходные фазы. На рис.1 в качестве примера, приведены изображения исходной поверхности образца №1 системы Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi-Cd в литом состоянии и после термообработки (ТО).

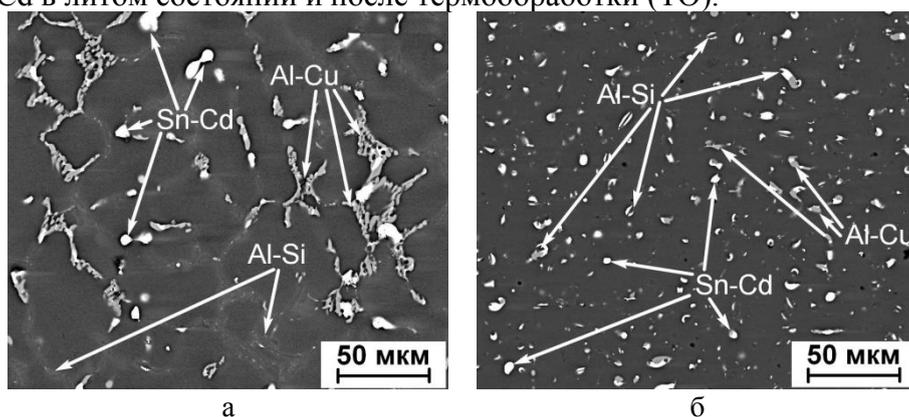


Рис.1 СЭМ-изображение исходной поверхности сплава №1 системы Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi-Cd: а – в литом, б – в термообработанном состоянии.

Было показано, что ТО приводит к частичному растворению меди в алюминиевой матрице [5] и к сфероидизации отдельных фаз: так, после ТО удлинённые фазовые составляющие сплава – кремниевые и легкоплавкие фазы- приобрели более компактную округлую форму.

Трибологические испытания сплавов проводили на трибометре Т-05 по схеме колодка (из нового модельного сплава) – ролик (Ст45) с различной нагрузкой- при давлениях 0,5 МПа и 1 МПа. На рис.2 представлены СЭМ-изображения и рентгеновский элементный микроанализ поверхностей колодок после трибоиспытаний (при давлении 0,5 МПа).

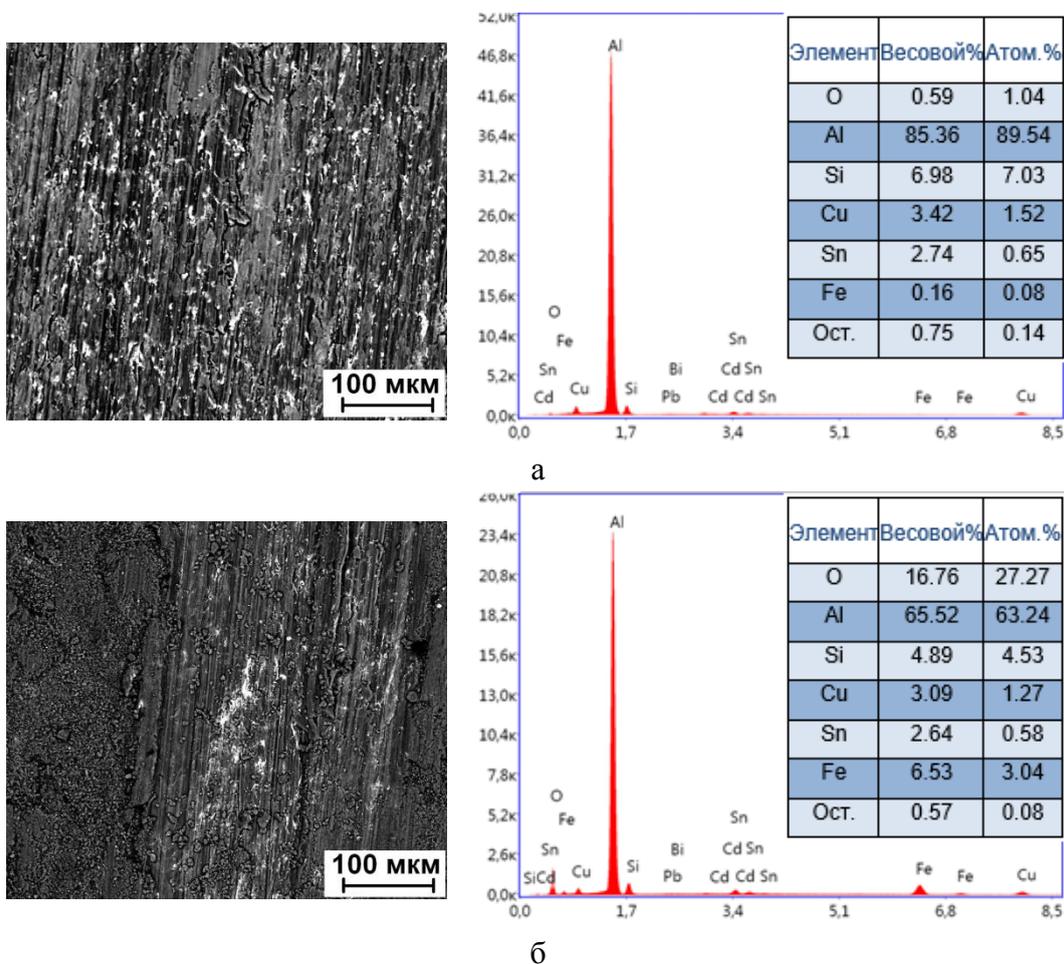


Рис.2 СЭМ-изображение и рентгеновский элементный микроанализ поверхности после трибоиспытаний (при давлении 0,5 МПа) колодок из сплавов: а - №1 (Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi-Cd), б - №2 (Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi).

Исследования показали, что топография и химический состав поверхности после испытаний при различных давлениях сильно различается. Так, при минимальных давлениях на поверхности колодки из сплава №2 с меньшим содержанием легкоплавких элементов обнаружено железо (Рис.2, б). Это связано с тем, что ввиду малого количества смазывающего компонента, твердые фазовые составляющие сплава выступают в качестве абразива, вызывая массоперенос железа со стальной поверхности контртела. В тоже время на поверхности ролика также происходит массоперенос материала колодки: данный процесс продемонстрирован на рис. 3.

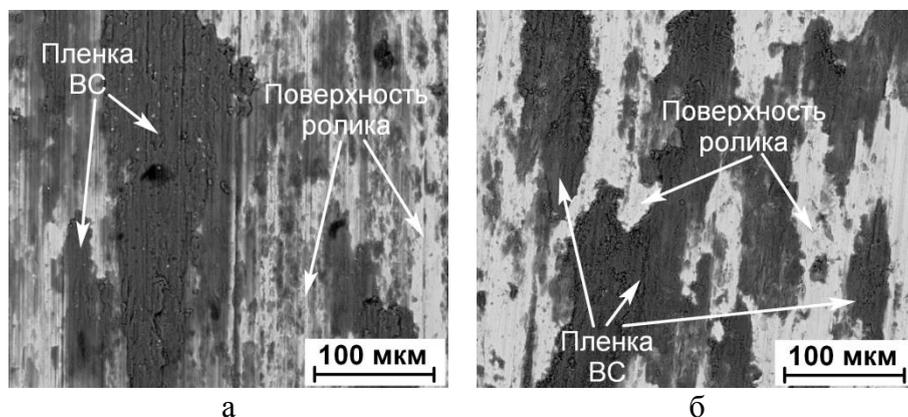


Рис.3 СЭМ-изображение поверхности ролика из стали (Ст-45) после трибологических

испытаний (при давлении 0,5 МПа) сплавов:
 а - №1 (Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi-Cd), б - №2 (Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi).

Ниже в табл.1 приведены значения химического состава поверхностей роликов после испытания при различных давлениях.

Таблица 1. Химический состав поверхностей роликов после испытаний сплавов

Давление	Ролик (контактная пара):	Содержание элементов % масс									
		O	Al	Si	Cd	Sn	Cr	Fe	Cu	Pb	Bi
0,5 МПа	№1	2,65	50,22	1,29	0,03	1,13	0,82	41,43	1,52	0,50	0,41
	№2	8,34	29,16	1,33	-	0,89	1,01	57,32	1,14	0,45	0,36
1,0 МПа	№1	2,85	44,60	1,38	0,05	0,92	0,88	47,42	1,14	0,41	0,35
	№2	13,03	69,46	4,53	-	2,44	0,19	7,17	2,40	0,44	0,34

Процесс массопереноса мягкого материала колодки на стальную поверхность ролика приводит к формированию пленки вторичных структур (ВС- тёмная фаза на СЭМ-изображении, рис.3). С увеличением давления неравномерно сформированная пленка ВС утолщается, что приводит к развитию макрорельефа и способствует задиру.

В работе были получены рентгенограммы образцов до и после трибологических испытаний. Дифрактограммы снимаются в симметричном режиме, диапазон сканирования от 20 до 170, «шаг 0.05°», скорость детектора «3°/min». На рис. 4, качестве примера приведена рентгенограмма для образца №1 системы Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi-Cd до испытаний.

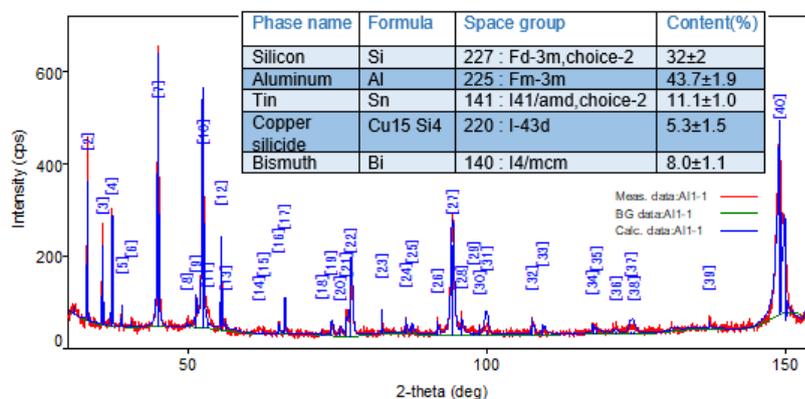


Рис.4 Рентгенограмма образца №1 системы Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi-Cd до испытаний.

Анализ дифрактограмм осуществляется на основе программного продукта PDXL (Rigaku) с использованием базы данных PDF-2. Количественный анализ проводится с использованием метода Ритвельда, реализованного в пакете программ PDXL (Rigaku).

Анализ графиков позволяет сделать вывод о том, что рентгеноструктурный анализ не выявил наличие интерметаллидов в сплаве. По данным исследования образцы являются смесью различных фаз - твердых растворов соответствующих элементов. В обоих образцах основными фазами являются алюминиевая и кремниевая. Причем фаза на основе Al (решетка – кубическая, гранецентрированная, типа меди; Fm-3m.) является доминирующей. Кремний при анализе показывает себя как чистый компонент, но в действительности является эвтектическим раствором Si+Al. Отметим, что оцененное рентгеновским методом содержание олова значительно выше, чем его заявленное содержание в объёме. Очевидно, это связано с различием содержания олова в объёме (задаваемым при получении) и его содержанием на

поверхности (измеряемое рентгеновским методом). Также наблюдается сильное изменение концентрации олова на поверхности после трибоиспытаний, что, очевидно связано с его переходом из объёмных слоёв к поверхности, а с поверхности - на контртело (отметим, что первый процесс приводит к повышению концентрации олова на поверхности колодки, а второй - к уменьшению).

В Табл. 2 представлены полученные величины периода решетки алюминиевой фазы в обоих сплавах до и после испытаний.

Таблица 2. Значения периода решетки алюминиевых сплавов

Образец	Период решетки	
	До испытаний	После испытаний
№1 (Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi-Cd)	4,051106	4,050606
№2 (Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi)	4,051123	4,042944

Отметим, что в исходном состоянии оба образца имеют практически одинаковые параметры решётки. После трибоиспытаний значения периода решётки уменьшается в обоих случаях, однако для образца №2 этот эффект выражен значительно сильнее. Сам эффект может быть связан с изменением состава твердого раствора алюминия. Другой причиной может быть деформация (сжатие) решётки. Сильное различие эффекта в двух образцах объясняется, очевидно, различием в их химических составах (наличием кадмия в образце №1).

Выводы

- При исследовании поверхностей контактной пары после трибоиспытаний установлено, что твердые фазовые составляющие сплава выступают в качестве абразива. При этом наблюдается перенос железа со стальной поверхности ролика на поверхность колодки (образца). В то же время, на поверхность ролика происходит массоперенос материала колодки, приводящий к формированию пленки вторичных структур. С увеличением давления эта неравномерно сформированная пленка утолщается, что приводит к развитию макрорельефа и способствует задиру;

- Рентгеновские исследования показали, что при трибоиспытаниях значения периода решётки уменьшается, что может быть связано как с изменением состава твердого раствора алюминия, так и с деформацией кристаллической решётки.

Благодарности. Работа выполнена поддержке Гранта Президента РФ МК-871.2018.8 (проведение электронномикроскопических исследований) и Государственного Задания № Госрегистрации АААА-А17-117021310379-5 ИПМех РАН (проведение рентгеноструктурного анализа). Авторы благодарны А.М. Мезрину (ИПМех РАН) за проведение трибологических испытаний.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Арзамасов Б. Н., Соловьёва Т. В., Герасимов С. А. и др. Справочник по конструкционным материалам: Справочник. Москва: МГТУ. 2005. 640 с.
2. Буше Н.А. Миронов А.Е., Маркова Т.Ф. Новый алюминиевый сплав, заменяющий традиционные материалы // Железные дороги мира. 2003. №11. С.44-47.
3. Белов Н.А., Михайлина А.О., Алабин А.Н., Столярова О.О. Расчетно-экспериментальное изучение фазовой диаграммы Al-Cu-Si-Sn в области алюминиевых сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 2016. №4. С.11-17.

4. Белов Н.А., Столярова О.О., Яковлева А.О. // Влияние свинца на структуру и фазовый состав литейного сплава Al–5%Si–4%Cu// *Металлы*. 2016. №2. С.35-44.
5. *Металловедение: В 2 т. / Под общей редакцией В.С. Золоторевского. Т. II: Термическая обработка. Сплавы. М.: Издательский дом МИСиС, 2009. 528 с.*

СЕКЦИЯ

«БИОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»

**РАЗРАБОТКА НАНОЧАСТИЦ (ХИТОЗАН-ГИАЛУРОНОВАЯ КИСЛОТА) И
ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ
ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ**

DEVELOPMENT OF CHITOSAN-HYALURONIC ACID NANOPARTICLES AND STUDY OF THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES FOR TARGETED DELIVERY OF ANTICANCER DRUGS

Акентьева Н.П.^{1,2}, Гизатуллин А.Р.¹, Сильвестр О.³, Савчук О.³, Шкондина Н.И.¹, Приходченко Т.Р.^{1,2}, Мищенко Д.В.^{1,2}, Жиленков А.В.¹, Трошин П.А.^{1,4}, Санина Н.А.^{1,2,5} и Нидер Я.Б.³

Akentieva N.P., Gizatullin A.R., Silvestre O., Savchuk O., Shkondina N.I., Prichodchenko T.P., Mitschenko D.V., Zhilenkov A.V., Troshin P.A., Sanina N.A. and Nieder J.B.

¹ Россия, Институт проблем химической физики РАН, na_aken@icp.ac.ru

² Россия, Московский государственный областной университет, karafeiia@yahoo.com

³ Португалия, Международная Иберийская лаборатория нанотехнологии, jana.nieder@inl.int

⁴ Россия, Сколковский институт науки и технологий, troshin2003@inbox.ru

⁵ Россия, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, sanina@icp.ac.ru

Актуальность разработки наночастиц для таргетной доставки противоопухолевых препаратов определяется высокой частотой онкологических заболеваний во всем мире, низкой выживаемостью онкологических больных и дорогостоящим лечением раковых заболеваний. В настоящее время основной проблемой в онкологии является отсутствие специфичности действия многих противоопухолевых препаратов. В качестве носителя в наночастицах в этой работе мы использовали хитозан (CS). Хитозан-аминосахар, производное линейного полисахарида, макромолекулы которого состоят из случайно связанных β -D-глюкозаминовых звеньев и N-ацетил-D-глюкозамина [1]. Хитозан является высоко катионным, нетоксичным, биосовместимым и биodeградируемым соединением [2]. Из-за своей катионной природы хитозан способен образовывать нерастворимые комплексы с анионным полисахаридом-гиалуроновой кислотой (hyaluronic acid, HA). Наночастицы, покрытые полисахаридами, являются новой тенденцией в системах лекарственной доставки. Следуя этому, мы использовали отрицательно заряженный полимер-НА в качестве вектора доставки. НА — это несulfированный глюкозаминогликан, входящий в состав соединительной, эпителиальной и нервной тканей [3]. НА является биологически совместимой, нетоксичной и легко биodeградируемой молекулой. НА может обеспечить защиту доставляемого лекарственного препарата и улучшить растворимость гидрофобных лекарств. Кроме того, поскольку НА является полианионным полисахаридом, она имеет множественные заряды для взаимодействия с поликатионами [4]. НА является физиологическим лигандом CD₄₄ и RНАММ (рецептор гиалуронан опосредованной подвижности) рецепторов, поэтому она специфически взаимодействует с CD₄₄ и RНАММ рецепторами на мембране клеток, обеспечивая эффективность доставки препарата в клетку [5]. Наночастицы на основе НА способны узнавать CD₄₄ и RНАММ-экспрессирующие раковые клетки и, таким образом, специфично доставлять связанные с частицами лекарственные препараты посредством рецептор-опосредованного эндоцитоза [6]. Эта стратегия клеточного таргетинга позволяет доставлять лекарственные препараты прямо в клетки, а не концентрироваться в почках, печени и затем выводиться из организма ретикуло-эндотелиальной системой [7]. Кроме того, клеточные ферменты (гиалуронидазы) расщепляют НА внутри клетки, тем самым высвобождая лекарственный препарат непосредственно в клетку [8]. Такая стратегия позволяет осуществлять специфичную и селективную доставку лекарственных препаратов.

Целью нашей работы была разработка нетоксичных наночастиц на основе хитозана-НА и инкапсулирование в наночастицы доксорубина (DOX) и динитрозильного комплекса железа (ДНКЖ) для повышения стабильности и эффективности их действия. Мы также исследовали влияние комплекса наночастицы-ДНКЖ на жизнеспособность клеток.

Наночастицы (CS-НА, НА-DOX: CS, НА-ДНКЖ: CS) были получены методом ионной желатинизации. Размер наночастиц определяли методом динамического светорассеяния и электронной микроскопии. Синтез и идентификацию соединения ДНКЖ проводили согласно методике [9]. ДНКЖ выделяет оксид азота (NO) при растворении в протонных растворителях вследствие диссоциации [9]. Устойчивость комплексов наночастиц-ДНКЖ и высвобождение NO исследовали электрохимическим методом [10]. Проницаемость комплексов (наночастицы-DOX) в клетку и их локализацию определяли с помощью конфокальной микроскопии и FLIM-микроскопии. Для анализа действия комплексов (наночастицы-ДНКЖ, наночастицы-DOX) на жизнеспособность клеток использовали флуоресцентный метод [11].

Наночастицы (CS-НА) были получены с помощью метода физической ассоциации за счет ионной самосборки молекул гиалуроновой кислоты (отрицательно заряженных) и молекул хитозана (положительно заряженных) в наногели. Размер частиц определяли методом электронной микроскопии. Полученные наночастицы были водорастворимыми за счет гидрофильности НА и хитозана. Показано, что частицы имеют сферическую морфологию и размер приблизительно равный 100 нм (Рис.1).

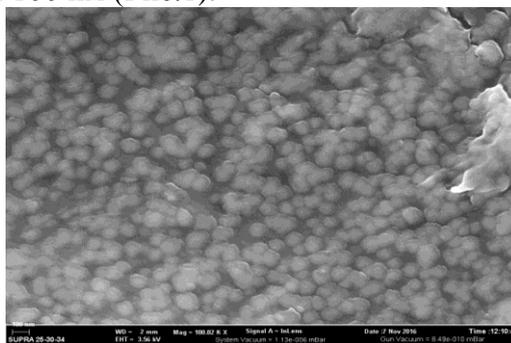


Рис.1 Изображения наночастиц (хитозан-НА), полученные методом электронной микроскопии.

Наночастицы были однородными, гомогенными по своему размеру и форме.

Инкапсулирование DOX в наночастицы (НА-DOX: CS и НА-ДНКЖ: CS) проводили методом физической ассоциации. Используя различные соотношения хитозана и НА, был разработан метод получения наночастиц различного размера с инкапсулированным DOX. Размер наночастиц определяли методом динамического светорассеяния. Результаты показали, что наночастицы имеют размер 100 ~ 400 нм (Рис.2.). Оптимальный размер наночастиц (100 нм) был получен при соотношении НА:CS=6:1.

Поверхностный потенциал наночастиц определяли методом динамического светорассеяния (Таблица 1.). Показано, что наночастицы НА-DOX:CS {6:1} имеют потенциал -45.6 meV, который указывает на то, что наночастицы являются отрицательно заряженными и стабильными.

Таблица 1. Поверхностный zeta-потенциал наночастиц

1	Пустые наночастицы (HA: CS {4: 1})	-1.74 mV
2	CS-DOX : HA {4:1}	-2.3 mV
3	HA-DOX : CS {6:1} перемешивали 10 мин	-6.16 mV
4	HA-DOX : CS {12:1} перемешивали 30 мин	-7.06 mV
5	HA-DOX : CS {12:1} перемешивали 30 мин + ультразвук	-8.1 mV
После промывки и обработки ультразвуком		
6	Пустые наночастицы (HA:CS {4:1})	-47.22 mV
7	HA-DOX:CS {6:1} перемешивали 10 мин	-45.6 mV
8	HA-DOX:CS {12:1} перемешивали 30 мин	-39.4 mV

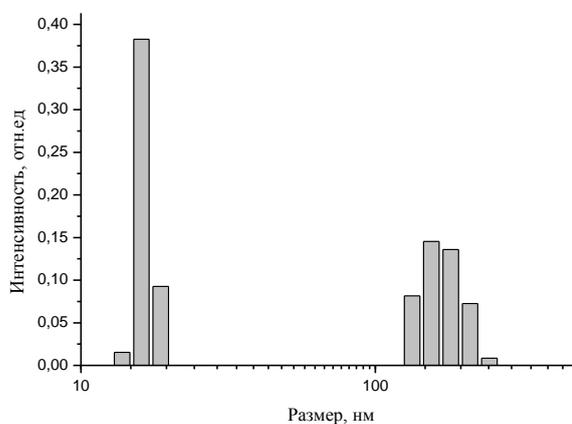


Рис.2 Определение размера наночастиц (HA-DOX: CS) методом динамического светорассеяния.

Проникновение наночастиц (HA-DOX: CS) в опухолевые клетки HeLa было изучено методом конфокальной и FLIM-микроскопии с помощью DOX, обладающего свойством авто-флуоресценции. Как видно из Рис.3, наночастицы (HA-DOX: CS) локализованы в цитоплазме HeLa клеток (желтая флуоресценция).

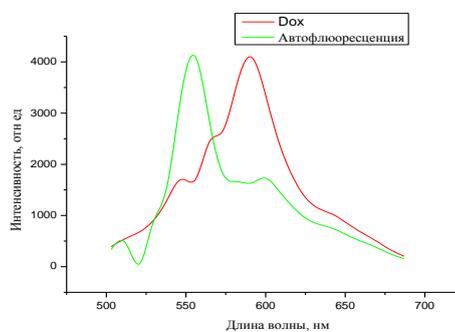
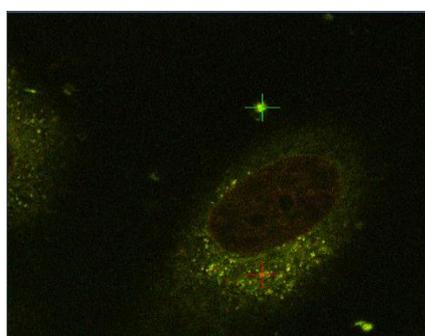


Рис.3 Конфокальные изображения HeLa клеток после инкубации с наночастицами (HA-DOX: CS) в течение 24 час.

Результаты анализа локализации наночастиц в живых клетках с помощью FLIM-микроскопии показали, что свободный DOX накапливается в ядре клеток HeLa после 24 час инкубации (Рис.4, нижняя панель). Установлено, что наночастицы (HA-DOX: CS) после инкубации с HeLa клетками в течение 24 час были локализованы вокруг и внутри клеточного ядра (верхняя панель).

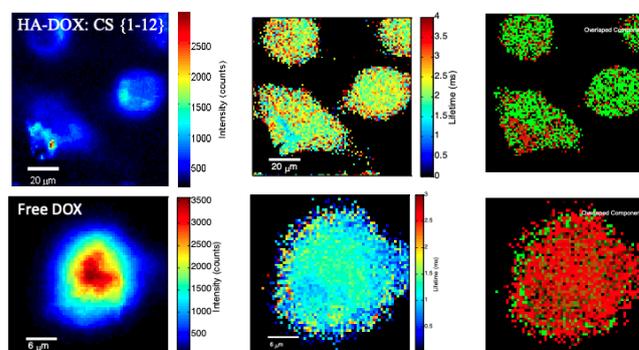


Рис.4 FLIM-изображения живых HeLa клеток, инкубированных с наночастицами (HA-DOX: CS) и со свободным DOX (контроль) в течение 24 час.

Оба метода подтвердили прохождение наночастиц через цитоплазматическую мембрану клеток и показали локализацию наночастиц в цитоплазме и вокруг ядра после 24 час инкубации.

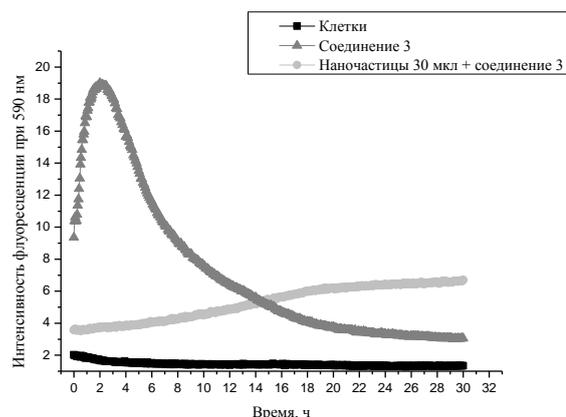


Рис.5 Влияние комплекса наночастицы-ДНКЖ3 на жизнеспособность кардиомиоцитов крысы.

Инкапсулирование ДНКЖ3 ($[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]_2[\text{Fe}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{NO}]$) в наночастицы проводили методом ионной желатинизации. Далее мы исследовали влияние комплекса наночастицы-ДНКЖ3 на жизнеспособность кардиомиоцитов крысы *in vitro*. Результаты исследования показали, что соединение ДНКЖ3 стимулирует жизнеспособность кардиомиоцитов, пик максимальной активности клеток наблюдается через 3 час (Рис.5). Результаты показали, что инкапсулирование ДНКЖ3 в состав наночастиц значительно увеличивает стабильность ДНКЖ, а также пролонгирует генерацию NO и повышает выход монооксида азота. Методом флуоресцентного анализа показано, что наночастицы (хитозан-гиалуроновая кислота) являются нетоксичными и повышают жизнеспособность кардиомиоцитов крысы.

Заключение. Разработана биосовместимая нано-система доставки лекарственных препаратов с помощью наночастиц (HA-DOX: CS). Проникновение наночастиц в клетки продемонстрировано с помощью методов многофункциональной микроскопии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Shahidi F., Synowiecki J., Isolation and characterization of nutrients and value-added products from snow crab (*Chionoecetes opilio*) and shrimp (*Pandalus borealis*) processing discards // J. Agric. Food Chem., 1991, Vol.39. P. 1527-1532.
2. Berger J., Reist M., Mayer J.M., Felt O., Gurny R., Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications // Eur. J. Pharm. Biopharm., 2004, Vol.57. P. 35–52.
3. Almond A., Hyaluronan // Cell Mol. Life Sci., 2007, Vol. 64. № 13. P. 1591–1596.
4. Ossipov D.A., Nanostructured hyaluronic acid-based materials for active delivery to cancer // Expert Opin. Drug Delivery, 2010, Vol. 7. № 6. P. 681-703.
5. Day A.J., Prestwich G.D., Hyaluronan-binding proteins: tying up the giant // J. Biol. Chem., 2002, Vol. 277. P. 4585–4588.
6. Aruffo A., Stamenkovic I., Melnick M., Underhill C.B., Seed B., CD44 is the principal cell surface receptor for hyaluronate // Cell, 1990, Vol. 61. № 7. P. 1303–1313.
7. Choi K.Y., Saravanakumar G., Park J.H., Park K., Hyaluronic acid-based nanocarriers for intracellular targeting: interfacial interactions with proteins in cancer // Colloids Surf. B. Biointerface, 2012, Vol. 99. P. 82–94.
8. Kakizaki I., Ibori N., Kojima K., Yamaguchi M., Endo M., Mechanism for the hydrolysis of hyaluronan oligosaccharides by bovine testicular hyaluronidase // FEBS Journal, 2010, Vol. 277. P. 1776–1786.
9. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Yu., Korchagin D.V., Shilov G.V., Knyaz'kina E.A., Ovanesyan N.S., Kulikov A.V., Nitrosyl iron complexes with enhanced NO releasing ability: synthesis, structure and properties of new type of salts with DNIC cations $[\text{Fe}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_2(\text{NO})_2]^+$ // New J. of Chem., 2015, Vol. 39. P. 1022-1030.
10. Zhang X., Broderick M.P., Amperometric detection of nitric oxide // Modern aspects of immunology, 2000, Vol. 1. № 4. P.160–165.
11. Schreer A., Tinson C., Sherry J.P., Schirmer K., Application of Alamar blue/5-carboxyfluorescein diacetate acetoxymethyl ester as a noninvasive cell viability assay in primary hepatocytes from rainbow trout // Anal. Biochem., 2005, V. 344. P. 76–85.

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СУБСТРАТОВ НА ПРОЛИФЕРАЦИЮ НОРМАЛЬНЫХ И РАКОВЫХ КЛЕТОК INFLUENCE OF THE NANOSTRUCTURED SUBSTRATES ON THE PROLIFERATION OF NORMAL AND CANCER CELLS

Багров Д.В.^{1,2}, Семина С.Е.³, Попов В.В.¹, Павлова Е.Р.², Клинов Д.В.², Шайтан К.В.¹
Bagrov D.V., Semina S.E., Popov V.V., Pavlova E.R., Klinov D.V., Shaitan K.V.

¹ Россия, МГУ имени М.В.Ломоносова, dbagrov@gmail.com

² Россия, ФГБУ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, lizapavlova6@gmail.com

³ Россия, НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина, s.e.semina@gmail.com

Белки внеклеточного матрикса организованы в многоуровневые структуры с характерным размером от ~10 нм до ~1 мкм [1]. Морфология и механические свойства матрикса влияют на состояние клеток наравне с биохимическими факторами. Наиболее

известный пример такого влияния – это контактное ориентирование; многие типы клеток при культивировании на анизотропном субстрате вытягиваются вдоль выделенного направления, и мигрируют преимущественно вдоль него [2]. Структурные и механические параметры субстрата влияют на пролиферацию клеток [1], причем механизмы этого влияния не до конца изучены.

Раковые клетки обычно менее чувствительны к влиянию рельефа субстрата, чем нормальные [3]. В данной работе мы сравнивали пролиферацию клеток аденокарциномы молочной железы и нормальных клеток молочной железы (MCF-7 и MCF-10A) на подложках с различным рельефом. Мы использовали две подложки с рельефом прямоугольной формы (период 1.70 ± 0.05 мкм и 10.00 ± 0.15 мкм, глубина бороздок 350 ± 20 нм и 320 ± 20 нм соответственно, рельеф сформирован на поверхности голографической пленки на основе полиэтилентерефталата), а также нетканые подложки из полилактида (ПЛА), сформированные методом электроспиннинга, состоящие из случайно и параллельно уложенных волокон. Изображения подложек, полученные методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, представлены на рис 1. В контрольных экспериментах использовали подложки с гладкой поверхностью, все подложки покрывали полилизинном для улучшения клеточной адгезии.

Пролиферацию клеток MCF-7 и MCF10A, выращенных на перечисленных подложках, исследовали с помощью МТТ-теста на 1, 3 и 4 сутки. Оптическую плотность, измеренную при выполнении МТТ-теста (она пропорциональна метаболической активности клеток, ее используют как меру количества клеток), усредняли по результатам измерений на четырех идентичных образцах. МТТ экстрагировали с помощью ДМСО; чтобы исключить влияние адсорбции реагента МТТ подложкой, мы измеряли величину этой адсорбции в контрольном эксперименте и корректировали значения оптической плотности. Пролиферация клеток MCF-10A на неориентированных волокнистых подложках из ПЛА была ниже, чем на подложках других типов (рис. 2 А). Кроме того, на 4 сутки культивирования количество клеток MCF-10A на ориентированных волокнах было сравнительно низким. Таким образом, пролиферация клеток на подложке, состоящей из нановолокон, затруднена, причем этот эффект проявляется, в первую очередь, на неориентированных волокнах. Это может быть связано с тем, что волокна не обеспечивают клеткам достаточную площадь для прикрепления [4].

Как и ожидалось [3], раковые клетки MCF-7 были менее чувствительны к рельефу подложки, но на неориентированных волокнах они также пролиферировали хуже, чем на других субстратах (Рис. 2 Б).

Итак, в нашей работе было обнаружено, что субстрат, состоящий из хаотично уложенных электроформованных волокон не обеспечивают пролиферации нормальных клеток. Этот вывод согласуется с работой [5] и противоречит работе [6] (в ней описано снижение пролиферации мышинных миобластов C2C12 на подложке из ориентированных волокон ПЛА).

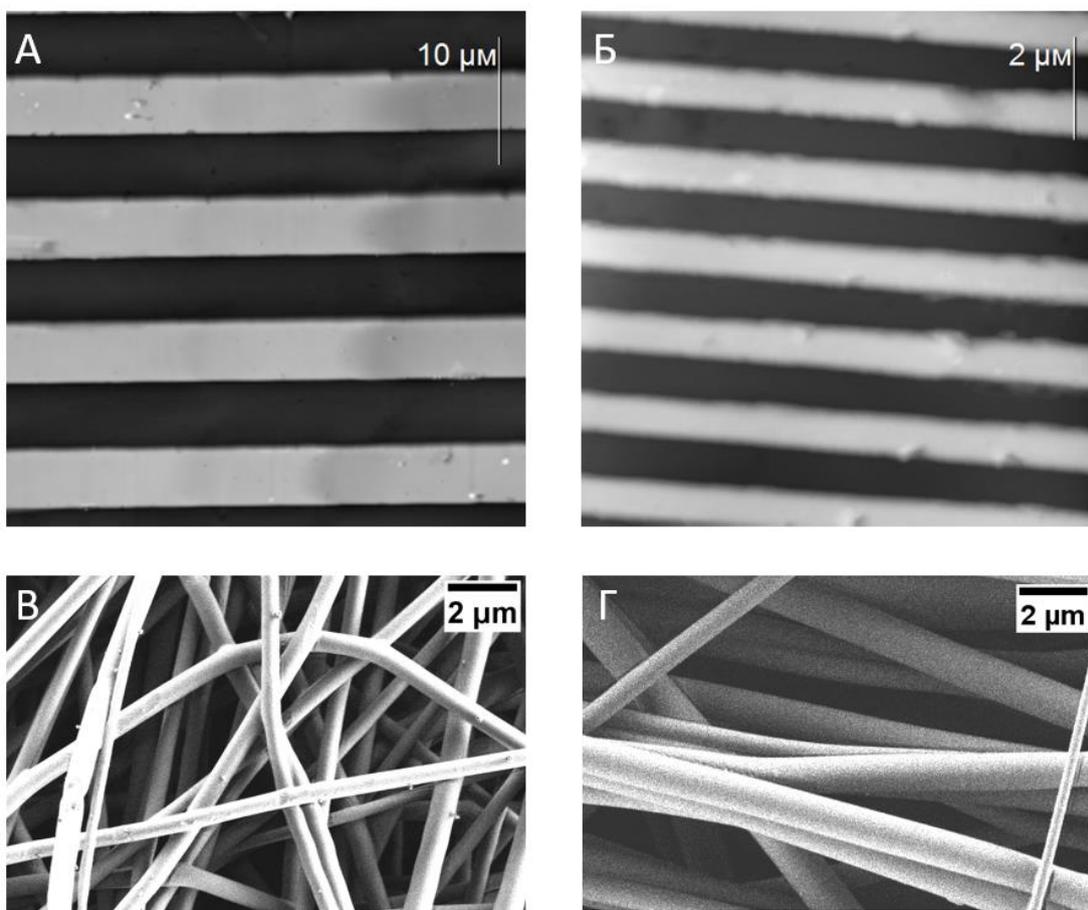


Рис.1 Изображения наноструктурированных подложек, использованных в данной работе: А – микрорельеф с периодом 1.7 мкм, Б – микрорельеф с периодом 10 мкм, В – случайно уложенные волокна ПЛА, Г – ориентированные волокна ПЛА.

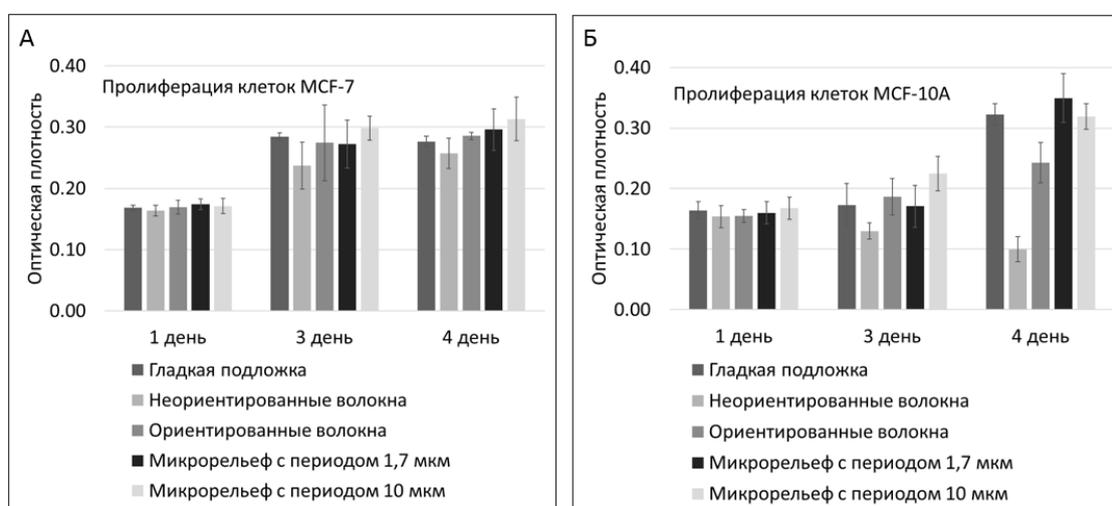


Рис.2 Данные о пролиферации клеток, полученные методом МТТ: А – клетки MCF-10A, Б – клетки MCF-7. Планки погрешностей показывают стандартные отклонения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-09099мк.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Kim, D.H., Provenzano, P.P., Smith, C.L., Levchenko, A., Matrix nanotopography as a regulator of cell function // J. Cell Biol., 2012, Vol. 197, p. 351–360.

2. Zhou, F., Yuan, L., Huang, H., Chen, H., Phenomenon of “contact guidance” on the surface with nano-micro-groove-like pattern and cell physiological effects // Chinese Sci. Bull., 2009, Vol. 54, p. 3200–3205.
3. Chaudhuri, P.K., Pan, C.Q., Low, B.C., Lim, C.T., Topography induces differential sensitivity on cancer cell proliferation via Rho-ROCK-Myosin contractility // Sci. Rep., 2016, Vol. 6, p. 1–9.
4. Bashur, C.A., Dahlgren, L.A., Goldstein, A.S., Effect of fiber diameter and orientation on fibroblast morphology and proliferation on electrospun poly(D,L-lactic-co-glycolic acid) meshes. // Biomaterials, 2006, Vol. 27, p. 5681–8.
5. Gaharwar, A.K., Nikkhah, M., Sant, S., Khademhosseini, A., Anisotropic poly (glycerol sebacate)-poly (ϵ -caprolactone) electrospun fibers promote endothelial cell guidance // Biofabrication, 2014, Vol. 7, p. 015001.
6. Huang, N.F., Patel, S., Thakar, R.G., Wu, J., et al., Myotube Assembly on Nanofibrous and Micropatterned Polymers // Nano Lett., 2006, Vol. 6, p. 537–542.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ ПУРОЛАЗЫ НА СТРУКТУРУ ПЛЕНОК ПОЛИГЛИКОЛИДЛАКТИДА

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF PUROLASE ADMINISTRATION ON THE STRUCTURE OF POLYGLYCOLIDLACTIDE FILMS

Баикин А.С., Каплан М.А., Колмакова А.А., Березина Н.В.

Baikin A.S., Kaplan M.A., Kolmakova A.A., Berezina N.V.

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

Воздействие лекарственных препаратов во многих случаях необходимо в конкретной области различных систем жизнедеятельности человека: пищеварительной, сердечно-сосудистой, выделительной и др. Поэтому в мире ведется множество исследований по возможным путям доставки лекарственного препарата непосредственно к требуемой зоне воздействия и в требуемой концентрации. Перспективным направлением является создание на основе полимерных биodeградируемых материалов систем контролируемой доставки лекарственных форм. За счет локального высвобождения лекарственных препаратов можно избежать проблем, возникающих при иных способах доставки, а так же улучшить эффективность терапии в целом. Системы контролируемой доставки лекарственных форм могут использоваться для покрытия имплантатов, в частности стентов и КАВА-фильтров. Применение биodeградируемых полимерных покрытий с возможностью контролируемого высвобождения лекарственного препарата способно снизить или полностью устранить ряд послеоперационных осложнений в зоне имплантации: образование повторного сужения-рестеноза, возникновение воспалительной реакции, тромбоза и др. Эти осложнения приводят к повторному хирургическому вмешательству и замене имплантата, что опасно для пациента[1-4].

К системам контролируемой доставки лекарственных форм предъявляется целый комплекс требуемых свойств: атравматичность, биосовместимость, заданная скорость и время биodeградации, ряд необходимых физико-химических и механических свойств. Одним из возможных полимерных материалов для создания таких систем является сополимер из сложных эфиров гликолевой кислоты (гликолида) и молочной кислоты (D,L-лактида) –

полигликолидлактид. В данной работе рассмотрено влияние введения пуролазы на структурные свойства пленок полигликолидлактида[5-7].

Для изготовления использовали поли(гликолид-D,L-лактид) (ООО “МЕДИН-Н, Россия) стехиометрическое соотношение 30/70, молекулярная масса полимеров около 45, 90 или 180 кДа. Навески полимера растворяли в хлороформе при температуре 80° С до конечной концентрации 1 г на 100 мл растворителя. Полученные растворы, не меняя температуры в течение 1 часа, перемешивали с помощью верхнеприводной мешалки до полного растворения. После охлаждения до комнатной температуры в полученный раствор вводили 1; 3 или 5 % пуролазы, перемешивали и разливали по стеклянным формам-поддонам. Сушка осуществлялась в течение 48 часов при температуре 37° С. Полученные пленки снимали с форм-поддонов.

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy. Для исследования в растровом режиме структуры образцы наклеивались на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея.

По микрофотографиям пленок с введённым лекарственным средством оценивали изменение структуры в зависимости от концентрации лекарства (1, 3, 5 %) и распределение лекарства по плёнке.

Показано, что при концентрации пуролазы 1% структура плёнки плотная, однородная, лекарство распределено по объему, а не на поверхности, а при 2 и 3% оно распределяется неравномерно, образуются крупные частицы, которые выходят на поверхность и создают дефекты на плёнке.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Гончаренко В.А., Заболотный В.Т., Фадеев Р.С., Фадеева И.С., Гудков С.В., Солнцев К.А. Биосовместимость наноструктурного нитинола с поверхностными композиционными слоями из титана или тантала, сформированными методом магнетронного напыления // Доклады Академии наук, 2015, том 461, № 1, с. 49–52
2. Nasakina E.O., Sevost'yanov M.A., Gol'dberg M.A., Demin K.Y., Baikin A.S., Goncharenko V.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Cherkasov V.A. Long-term corrosion tests of nanostructural nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) composition under static conditions: ion release // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Т. 6. № 1. С. 59-66.
3. Колмаков А.Г., Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Баикин А.С., Леонова Ю.О., Сергиенко К.В., Заболотный В.Т. Материалы для медицинских изделий, обеспечивающих восстановление работы органов // Проблемы создания в России биосенсорных систем, используемых для лечения и непрерывной диагностики социально-значимых заболеваний / Агафонова Л.Е. [и др.]; под ред. Балякина А.А. – М., Два капитана. 2014. – 123 стр. с илл. – С. 31-35
4. Nasakina E.O., Sevost'yanov M.A., Gol'dberg M.A., Demin K.Y., Baikin A.S., Goncharenko V.A., Cherkasov V.A., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Long-term corrosion tests of nanostructural nitinol of (55.91 wt % Ni, 44.03 wt % Ti) composition under static conditions: composition and structure before and after corrosion // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Т. 6. № 1. С. 53-58.
5. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тertyшная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биodeградируемых биополимерных мембран на основе

- полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания, 2016. № 5 (часть 1). С. 43-46.
6. Севостьянов М.А., Насакина Е.О., Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодegradуемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12-2. С. 286-291.
7. Sevost'Yanov M.A., Fedotov A.Y., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T., Barinov S.M., Goncharenko B.A., Komlev V.S., Baikin A.S., Sergienko K.V., Teterina A.Y., Nasakina E.O., Leonova Y.O., Leonov A.V. Mechanical properties of nanostructured nitinol/chitosan composite material // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. Т. 5. № 4. С. 344-346.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОЙ ПРОВОЛОКИ ИЗ Ti-Nb-Zr THE STUDY OF THE Ti-Nb-Zr THIN WIRE FORMATION

Баскакова М.И., Насакина Е.О., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Сударчикова М.А., Царева А.М., Устинова Ю.Н., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

Baskakova M.I., Nasakina E.O., Konushkin S.V., Sergienko K.V., Kaplan M.A., Sudarchikova M.A., Tsareva A.M., Ustinova Yu.N., Sevostyanov M.A., Kolmakov AG

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

Закупорка и полное перекрытие полых протоков в организме, что препятствует нормальной циркуляции необходимых физиологических потоков, является весьма распространенной проблемой. В основном они связаны с ростом воспаленной ткани и образованием бляшек и тромбов, скопление которых способно не только привести к закупорке сосудов, но и возникновению дополнительных воспалительно-гнойных процессов. Для расширения поперечного сечения закупоренного участка до исходного нормального диаметра и последующего поддержания стенок протока в последние десятилетия разработаны и используются специальные медицинские изделия типа «стент», а для улавливания и извлечения/растворения тромбов – кава-фильтр [1]. Основным преимуществом данных изделий является отсутствие проведения полостной хирургической операции: установка имплантатов производится путем помещения в необходимом участке тела при доставке простым катетером. Однако сейчас существует довольно много их разновидностей и продолжают активные разработки новых, т.к. помимо достоинств все они обладают и значительными недостатками. Последние во многом обусловлены ограничениями в дизайне изделий и в свойствах используемых для их производства классических материалов.

С точки зрения дизайна изделия наименее травматичными признаны имплантаты самораскрывающегося характера, производимые из материалов с эффектом памяти формы [2-3]. Обычно, это либо растворимые полимеры (пригодные для производства только временных имплантатов), либо сплавы, содержащие токсичные элементы [4-5].

Поэтому создание технологии получения нового функционального биосовместимого сплава Ti-Nb-Zr, который содержит только нетоксичные элементы и удовлетворяют потребностям имплантата по механическим (высокие механическая прочность и сопротивление усталости, низкий модуль упругости), антикоррозионным и биосовместимым свойствам и проявляет хорошую износостойкость, в настоящее время крайне актуально и являлось целью данной работы.

Для исследований в данной работе были выбраны сплавы следующих составов: Ti-20Nb-5Zr, Ti-23Zr-5Zr, Ti-25Nb-5Zr, Ti-28Nb-5Zr, Ti-30Nb-5Zr (ат. %). В качестве шихтовых

материалов использовались йодидный титан, йодидный цирконий, технически чистый ниобий. Для выбора оптимальной массы навески при плавке в вакуумной электродуговой печи были получены слитки массой 5, 10, 15, 20, 30, 40 и 50 г. Для выбора оптимального количества переплавов в вакуумной электродуговой печи, были сделаны навески всех масс выбранных составов и переплавлены 1, 2, 3, 5 и 7 раз.

Плавка навесок проводилась в электродуговой вакуумной печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом LK8 фирмы LEYBOLD-HERAEUS (Германия). Навески помещались в медный водоохлаждаемый кристаллизатор, после чего рабочая камера герметично закрывалась и вакуумировалась до давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм. рт. ст. После этого в камеру напускался аргон до давления 2 атм.

На стадии получения слитков были отобраны образцы, которые имели массу 15-30 г и были переплавлены 3-7 раз. Далее в этих условиях полученные удачные слитки сплавлялись в единый слиток весом 180г за 2 переплава, как требовала технология дальнейшего перевода в прутки.

Большие слитки дополнительно подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температуре при температуре 850-1000°C в течении 12 ч и охлаждали вместе с печью. Температурный интервал гомогенизирующего отжига выбрали, предполагая, что при 900°C начнутся процессы растворения дендритов и рекристаллизации, а после отжига при температуре 1000°C формируется полностью рекристаллизованная β -фаза. Термообработка проводилась с целью исследования зернообразования в слитках, которые изначально должны формироваться с дендритной структурой. Использовалась печь СШВЗ-1.2,5/25-ИЗ.

При этом было отмечено, что более высокотемпературный отжиг приводит к резкому росту зерен до миллиметровых размеров, хрупкости слитка, что негативно сказалось на деформируемости слитков в процессе дальнейшей прокатки.

Прокатка происходила на реверсивных станах ДУО-300 (рис.4-5) и Кварто опытного производства ИМЕТ РАН до сечения ~ 8 мм. Выплавленные слитки деформировали на воздухе до сечения 10×10 мм². Заготовки подогревали на воздухе. Нагрев осуществлялся непосредственно перед деформацией в печи KYLS 20.18.40/10 фирмы HANS BEIMLER.

При этом было отмечено, что образец удалось прокатать до размеров 10×10 мм² только при температуре подогрева перед прокаткой 600 °С и отношении площади сечения слитка до деформации к площади сечения после деформации 1,2, в остальных случаях прутки растрескивались до получения необходимого сечения. Отжиг прутков осуществлялся в проходной трубчатой электропечи ПТС-2000-40-1200 фирмы ООО "Лори-Термо".

Ротационная ковка заготовок последовательно проводилась на радиальных ковочных машинах В2129.02, В2127.01, В2123.01 (Россия) с последовательной сменой бойков. Конечный диаметр заготовки составлял $4 \div 4,5$ мм, длина – 600-700 мм. Подогрев заготовок на воздухе непосредственно перед деформацией осуществлялся в печи ПТС-2000-40-1200 (Россия) до 600°C, исходя из предыдущего этапа деформации.

С диаметра прутка 4 мм до диаметра проволоки (прутка цилиндрического сечения) 2 мм проводилась ротационная ковка. До диаметра 3-3,2 мм процесс вели на ковочной машине В2127.01: условия немного отличались в зависимости от состава сплава, что подбиралось непосредственно в ходековки. Диаметры последовательно сменяющихся бойков были: 3,8; 3,4. Далее переходили на ковочную машину В2123.01. Диаметры последовательно сменяющихся бойков были: 3; 2,7; 2,45; 2,2; 2,0; 1,6. Проводили подогрев при 600°C на воздухе. Конечный диаметр заготовки составлял 1,5 мм. Перед волочением осуществляли отжиг в течение 10 мин при 600°C на воздухе. С диаметра проволоки 1,5 мм до диаметра 0,4 мм волочение производилось на машине С7328/ZF фирмы «THE NORTHWEST MACHINE CO.LTD» (Китай). Скорость волочения составляла 2-6 м/мин. Шаг диаметра фильер был 0,1 мм. Отжиг на диаметре 0,7-0,6 мм осуществляли при 600С в течение 20 мин в вакууме. Проволоку с диаметра 0,4 мм до диаметра 0,3 мм волочили на станке UDZGW 100/8

(Германия). Скорость волочения 0,7 м/мин. С диаметра 0,4 мм до 0,3 мм шаг фильер составлял 0,02 мм. Волочение проходило на воздухе. В качестве смазки использовался аквадаг.

При этом было отмечено, что при всех условиях, кроме волочения с шагом фильеры 0,1 мм при температуре фильеры 150 °С, проволока рвалась, не позволяя получить конечный продукт. Проволоку также подвергали термической обработке, в т.ч. уже на конечном диаметре с целью стабилизации структуры и свойств материала. Процедуру также проводили в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. при температуре 600°С в течении 12 ч.

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным травлением при бомбардировке аргоном под углом 30° и атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A с высокочастотным источником переменного тока.

Показано, что уже трехкратный переплав слитков позволяет получить гомогенный химический состав, но для дальнейшей выплавки слитков решено использовать семикратный переплав слитков. Масса слитков не сильно повлияла на однородность распределения элементов по сечению.

Отмечено равномерное распределение элементов по объему слитков, а также хорошее совпадение полученных величин концентраций металлов в сплаве с расчетными величинами, ожидаемыми на основании подобранных навесок шихтовых материалов. Установлено, что равномерная структура получена для всех составов, до и после гомогенизирующего отжига. Рентгеновская дифрактометрия свидетельствует, что элементы сплава не распределены в нем отдельными фрагментами, а соединены в единую структуру. Не выявлено формирование интерметаллических включений. Слиткам присуща дендритная структура, характерная для сплавов полученных литьем. Гомогенизирующий отжиг при 900-1000°С способствует значительному растворению дендритов в сплаве и рекристаллизации. Протравливаются границы равноосных, полиэдрических зерен и субзерен. Зерна достигают размера в 200-400мкм, что вполне подходит для дальнейшей пластической деформации выплавленных слитков.

Зерна в исследуемых образцах после пластической деформации имеют ярко выраженную текстуру в направлении прокатки иковки. Прутки имеют слоистую структуру по продольному сечению и радиальную в перпендикулярном сечении. Размеры зерен последовательно уменьшается. На шлифе прутка диаметром 8 мм зерна имеют длину от нескольких десятков до сотни микрон, ширину – от 1 до 10 микрон. Присутствуют «темные» зоны с более мелкими зернами (возможно именно на эти зоны пришлась основная деформация при ковке). На шлифе прутка диаметром 4 мм более заметны слои на продольном шлифе. Зерна на продольном шлифе стали короче; «темных», более деформированных областей стало больше. В «темных» областях зерна имеют длину до нескольких десятков микрон. В ширину зерна также уменьшились до нескольких микрон. На прутке диаметром 1,5 зерна по ширине становятся меньше 1 мкм, по длине – меньше 10 мкм. Таким образом, в процессе прокатки зерна сплава уменьшаются в размерах, что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации при 600°С во время предварительного подогрева прутка перед ковкой в сплавах всех составов. Пластическая деформация волочением также проходила с подогревом и отжигом до 600° на воздухе, но границы зерен не протравливаются при микроструктурном анализе, что свидетельствует об отсутствии рекристаллизации.

Отмечается однородное распределение всех элементов в прутках и проволоке (рис. 1). Отмечена высокая шероховатость и неоднородность поверхности проволоки (рис. 2). Однако по химическому составу на глубину более 200 нм наблюдается равномерная оксидная пленка без примесей. После поверхностной механической обработки сглаживаются микродефекты и оксидный слой уменьшается до 50 нм. Все продеформированные образцы были однофазными

с кристаллической решеткой типа β -Ti (ОЦК), поликристаллическими, без явно выраженной текстуры, с уширенными рефлексами без расщепления дублета даже на больших углах, что свидетельствует о высокой степени внутренних микронапряжений (рис. 3).

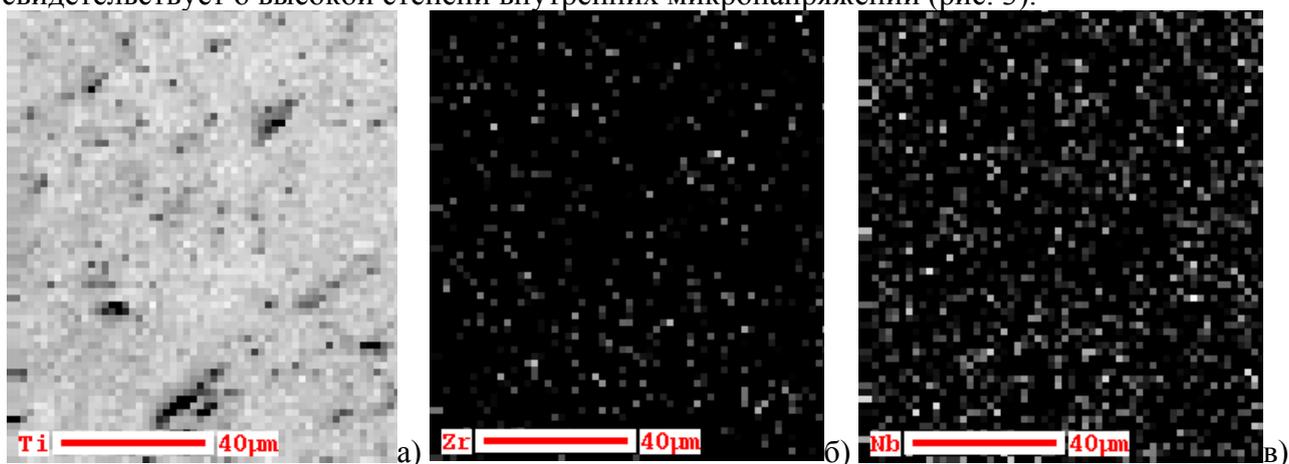


Рис.1 Поэлементное распределение металлов в структуре прутка Ti-23Nb-5Zr: а) титан; б) цирконий, в) ниобий.

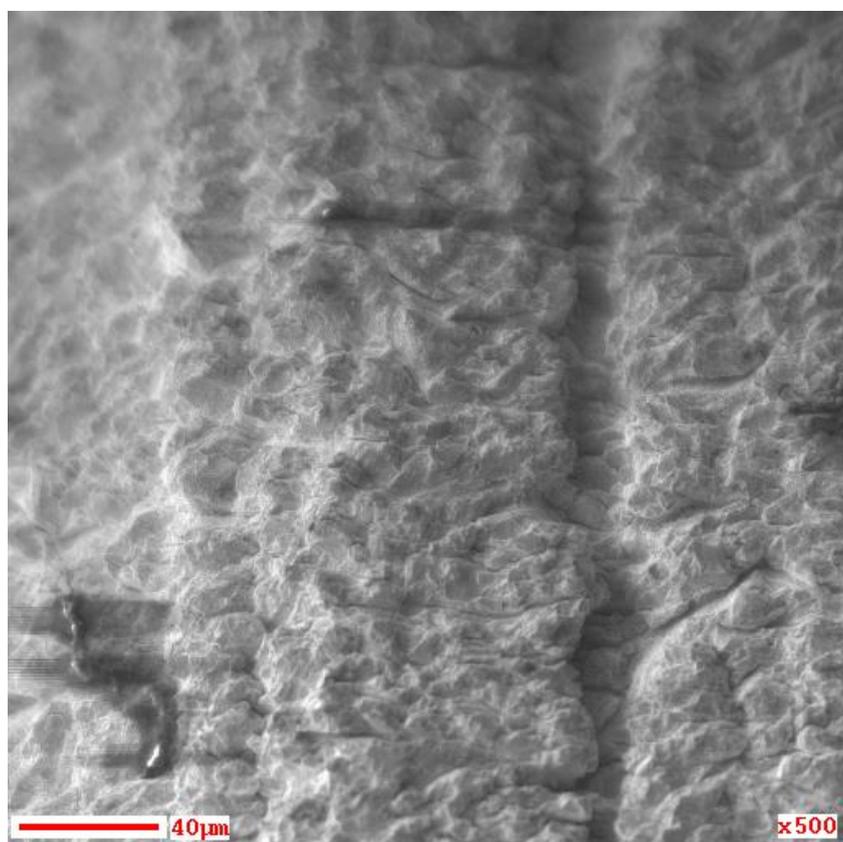


Рис.2 Поверхность проволоки сплава Ti-23Nb-5Zr.

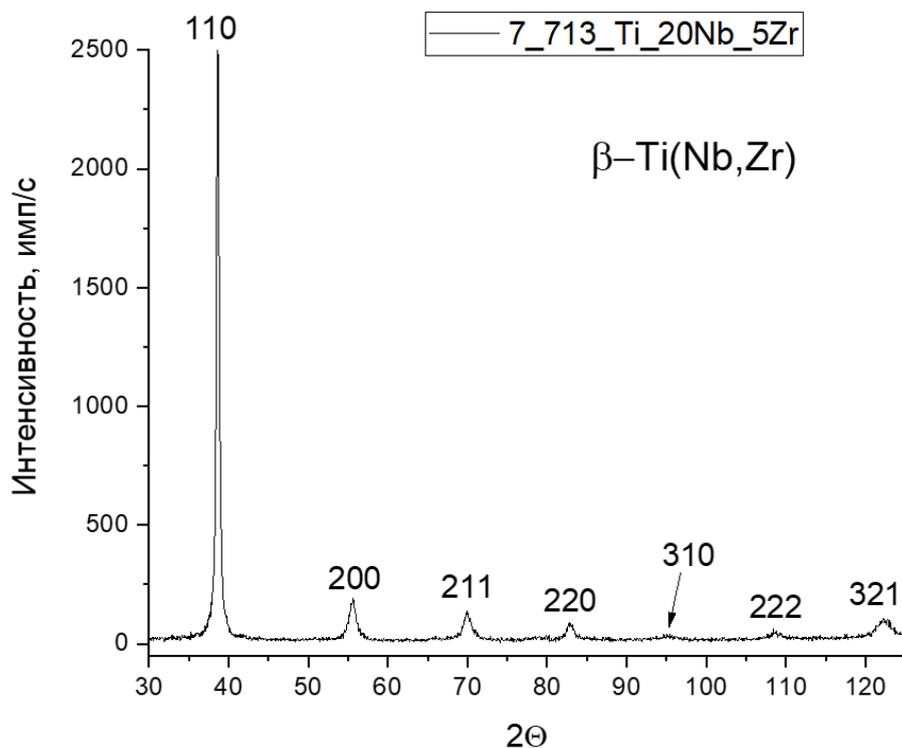


Рис.3 Рентгенограмма образцов проволоки после волочения состава Ti-20Nb-5Zr.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-79-00128.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
2. Сплавы с эффектом памяти формы- К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки и др./Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
3. 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.
4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.
5. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Баикин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.

**СПЕЦИФИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
МЕЖДУАНТРАЦИКЛИНОВЫМИ АНТИБИОТИКАМИ И
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ
SPECIFICITY OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS BETWEEN ANTI-
TRACYCLINE ANTIBIOTICS AND POLYVINYLPIRROLIDONE**

Боровикова Л.Н.¹, Яковлев И.В.², Киппер А.И.¹, Писарев О.А.^{1,2}

Borovikova L.N., Yakovlev I.V., Kipper A.I., Pisarev O.A.

¹ *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

² *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия, diadopa3@mail.ru*

Важной задачей современной химиотерапии является поиск новых биологически активных веществ (БАВ), а также модификация известных лекарственных веществ с целью улучшения их терапевтических свойств: снижения токсичности, устранения побочных эффектов, увеличения продолжительности действия в организме, обеспечение целевого транспорта в заданный орган-мишень, расширение спектра биологического действия и т.п.. Одним из подходов, позволяющий решить эти задачи, является наноструктурирование лекарственных веществ с использованием функциональных биосовместимых полимеров. Определяющий вклад в образование и функционирование таких систем вносят электростатические, а также гидрофобные взаимодействия. Надмолекулярная организация, стабильность системы и ее физико-химические свойства зависят от химического строения БАВ и полимера, а также от величины и характера распределения зарядов по цепи макромолекулы, наличия поливалентных низкомолекулярных ионов и ряда других параметров/факторов. Таким образом, исследование комплексов БАВ с полимерами имеет фундаментальную значимость: анализ характеристик БАВ, внедренных в полимеры, помогает лучше понять на молекулярном уровне процессы, происходящие при взаимодействии полимеров с различными органическими веществами.

Особую значимость подобные исследования приобретают в лечении онкологических заболеваний. Например, при использовании противоопухолевых антрациклиновых антибиотиков, которые проявляют высокую терапевтическую активность в отношении широкого спектра злокачественных новообразований, как в комбинации с другими препаратами, так и в случае их индивидуального применения всегда наблюдаются побочные эффекты. Наиболее опасным побочным эффектом является дозозависимая кардиотоксичность и многосторонняя резистентность [1]. Таким образом, стратегия поиска новых противоопухолевых агентов на основе наноструктурирования антрациклиновых антибиотиков с макромолекулами, а также разработка системы доставки лекарственного средства, является перспективным и актуальным направлением современных исследований в области медицинской химии. Применение физиологически активных полимеров для модификации и доставки лекарственных препаратов (с целью улучшения их воздействия и снижения токсичности) может обеспечить повышение эффективности химиотерапии за счёт оптимизации биораспределения лекарственных веществ. При этом подобные наноконструкции обладали бы определённой направленностью, позволяя избирательно убивать опухоли, или могли бы преодолевать лекарственную устойчивость, а также имели меньшую токсичность.

Решение этих проблем в комплексе позволит разработать подход к получению желаемого “идеального” противоопухолевого препарата, обладающего высокой селективностью и низкой токсичностью.

В данной работе были изучены особенности межмолекулярных взаимодействий между поливинилпирролидоном (ПВП) и антрациклиновыми противоопухолевыми антибиотиками ДОХ и ДМ при образовании наноконплексов методом УФ и видимой спектрофотометрии и динамического светорассеяния.

Антрациклиновые антибиотики (дауномицин (ДМ) и доксорубицин (ДОХ)) широко применяются при лечении злокачественных опухолей различной этиологии и считаются в химиотерапии наиболее перспективной группой противоопухолевых антибиотиков. Однако практическое использование антрациклиновых антибиотиков ограничено их кардиотоксичностью и развитием множественной лекарственной устойчивости.

ПВП широко применяется в медицине, образует комплексы с различными молекулами (неорганические ионы, органические молекулы, природные и синтетические полимеры и т. д.), которые широко применяются для целевой доставки биологически активных веществ, а также в качестве связующего вещества для уменьшения токсичности и увеличения биодоступности и растворимости многих лекарств [2].

На рис. 1 приведены структурные формулы ДОХ и ДМ, молекулы веществ состоят из тетрациклического антрахиноидного агликона доксорубицинона, соединенного гликозидной связью с аминсахаром даунозамином. Но тетрациклический антрахиноидный агликон ДОХ содержит гидроксильную группу OH^- , а ДМ на этом же участке молекулы содержит CH_3 , следовательно, ДОХ более гидрофилен, чем ДМ. Наличие OH^- группы вместо CH_3 отражается на спектре веществ прежде всего в УФ области.

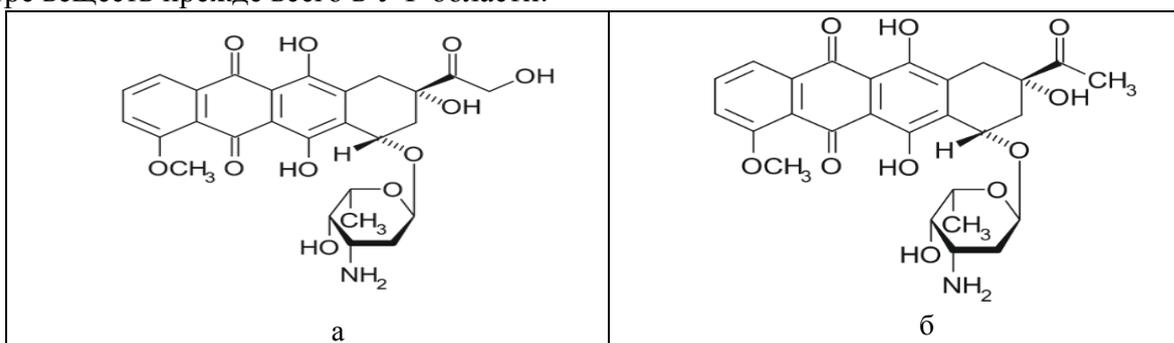


Рис.1. Структурные формулы а-ДОХ; б-ДМ.

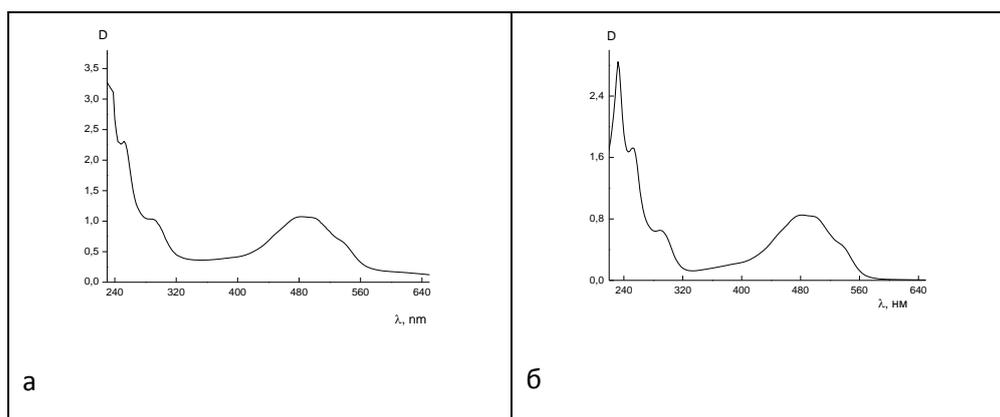


Рис.2 Спектр поглощения: а -ДМ; б- ДОХ.

На рис. 2 представлены спектры поглощения ДОХ и ДМ ($C_{\text{ДОХ}} = C_{\text{ДМ}}$) и показано, что ДОХ имеет 5 характеристических пиков поглощения 248, 290, 485, 496, 535 нм, а ДМ имеет 6 пиков 234, 252, 290, 480, 495 и 532 нм, выбранный в качестве комплексообразователя ПВП (M_w 55000) поглощает в области 220-230 нм. Следует отметить и различие в величине, почти в 10 раз оптической плотности «чистых» ДМ и ДОХ. Предварительно было показано, что зависимости оптической плотности от концентрации подчинялись закону Бугера–Ламберта–Бера в диапазоне исследуемых концентраций от 0.001 до 0.01 моль/л. В данном исследовании была проведена серия экспериментов – к раствору ДОХ ($C_{\text{ДОХ}} = 0,0009$ моль/л) и раствору ДМ ($C_{\text{ДОХ}} = 0,0009$ моль/л) добавлялся ПВП, при этом его концентрация в растворе изменялась от $7,27 \times 10^{-7}$ до $1,81 \times 10^{-5}$ моль/л. Полученные смеси выдерживалась 1-2 часа и затем были сняты их спектральные характеристики. Графики, представлены на рис. 3 и 4. Видно, что не наблюдается сдвигов пиков поглощения ДОХ и ДМ, однако наблюдается гиперхромный эффект в обоих случаях. Увеличение величины оптической плотности свидетельствует о межмолекулярном взаимодействии, которое вызывает изменение энергии переходов электронов в молекуле, что отражается на изменении величины оптической плотности. Гиперхромные эффекты наблюдаются как в УФ для обоих веществ, а в видимой области спектра эффекты более выражены на ДОХ.

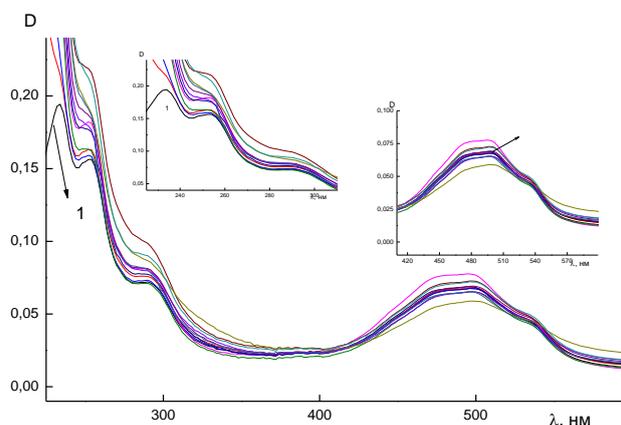


Рис.3 Зависимость оптической плотности от длины волны при изменении концентрации ПВП в смеси с ДОХ ($C_{\text{ПВП}} = 7,27 \times 10^{-7}$ моль/л - $1,81 \times 10^{-5}$ моль/л).

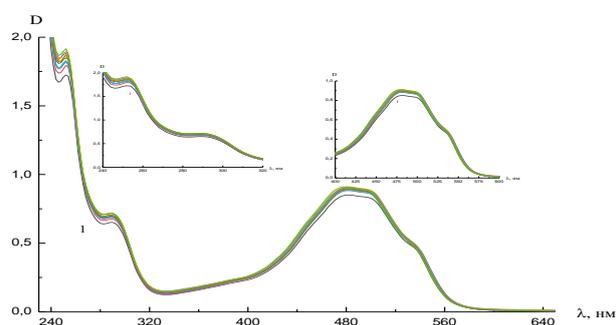


Рис.4 Зависимость оптической плотности от длины волны при изменении концентрации ПВП в смеси с ДМ ($C_{\text{ПВП}} = 7,27 \times 10^{-7}$ моль/л - $1,81 \times 10^{-5}$ моль/л).

Расчёты были произведены в программе BindFit (программа создана для расчета параметров связывания малых лигандов с полимерами) [3]. Константа связывания ДОХ с ПВП составляет $k_{\text{связ}} = 1300 \text{ моль}^{-1}$, а для ДМ $k_{\text{связ}} = 1128 \text{ моль}^{-1}$. Таким образом, различие в строении антибиотиков на одну гидроксильную группы приводит к образованию разных по силе связывания комплексов с ПВП.

Полученные наноконплексы были исследованы с помощью метода динамического светорассеяния. На рис. 4 представлены зависимости гидродинамического радиуса наноконплексов от концентрации ПВП. Для системы ДМ-ПВП при малых концентрациях ПВП происходит агрегация образующихся комплексов из-за превалирования гидрофобных взаимодействий обусловленных гидрофобным ДМ. При увеличении концентрации ПВП баланс смещается в сторону гидрофильных взаимодействий, агрегация прекращается и размер комплекса остается практически на одном уровне (~ 10 нм).

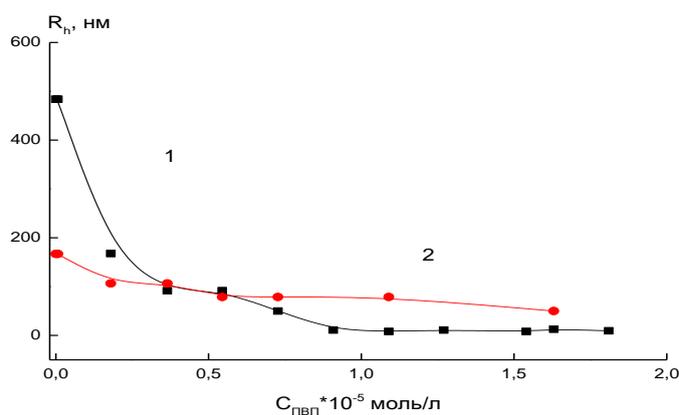


Рис.5 Зависимость гидродинамических радиусов, комплексов ДМ и ДОХ с ПВП от концентрации ПВП: 1- ДМ; 2 – ДОХ.

В случае комплексообразования ДОКС с ПВП, в отличие от системы ДМ-ПВП, оба компонента являются гидрофильными и практически не происходит изменения размеров комплекса с ростом концентрации ПВП. При этом размеры комплекса ДОКС-ПВП превышают размеры комплекса ДМ-ПВП (как более гидрофобного) и составляют ~50-70 нм.

Эти размерные характеристики необходимо будет учитывать при разработке противоопухолевых лекарственных препаратов

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Граник В.Г. Основы медицинской химии. Москва: Вузовская книга, 2001. 384 с.
2. Finch C. A. Industrial Water Soluble Polymers. Cambridge: Royal Soc. Chem., 2006. 734 p.
3. Thordarson P. Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry Chem. Soc. Rev. 2011. 40. P. 1305–1323.

СЕЛЕНСОДЕРЖАЩИЕ БИОАКТИВНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК С ВАРЬИРУЕМОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПРИВИВКИ

SELENIUM-CONTAINING BIOACTIVE NANOSYSTEMS BASED ON POLYMER MOLECULAR BRUSHES WITH VARIABLE GRAFTING DENSITY

Валуева С.В., Гасилова Е.Р., Мелешко Т.К., Вылегжанина М.Э., Боровикова Л.Н., Якиманский А.В.

Valueva S. V., Gasilova E. R., Meleshko T. K., Vylegzhanina M. E., Borovikova L. N.,
Yakimansky A.V.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
высокомолекулярных соединений РАН, svalub67@mail.ru

Полимерные молекулярные щетки (МЩ) – особый вид сополимеров с регулярно привитыми узкодисперсными боковыми цепями – привлекают большой интерес из-за их уникальных химических и физических свойств [1]. Активное развитие этого направления стало возможным благодаря последним достижениям в области контролируемой "живой" (псевдоживой) полимеризации. Среди методов псевдоживой полимеризации при получении МЩ наиболее часто используют метод контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP), применяя стратегию «прививка от» [2]. Амфифильные МЩ эффективно используют в нанобиотехнологических разработках для создания на их основе наноконтейнеров в целях солюбилизации гидрофобных лекарственных препаратов или агентов и их адресной доставки [3-5]. Несомненный интерес представляют амфифильные МЩ с гидрофобной полиимидной основной цепью и гидрофильными боковыми цепями полиметакриловой кислоты ПИ-прив-ПМАК [6]. Эти щетки при высоких значениях степени полимеризации боковых цепей ПМАК и плотности их прививки обладают хорошей растворимостью в воде и проявляют способность инкорпорировать в гидрофобную часть лекарственных препараты за счет гидрофобных взаимодействий.

Нуль-валентный селен (Se^0), который представляет собой гидрофобный неорганический полимер, обладает комплексом уникальных биомедицинских свойств, одним из которых является высокая противоопухолевая активность [7, 8].

Ввиду того, что гибридные полимерные наносистемы обладают синергизмом свойств исходных компонентов, были синтезированы новые селенсодержащие биоактивные наносистемы (СБН) на основе водорастворимых молекулярных щеток и изучены их оптические и морфологические характеристики методами УФ-спектроскопии, статического (ССР)/динамического (ДСР) светорассеяния и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В качестве МЩ в данной работе были использованы образцы ПИ-прив-ПМАК с одинаковыми параметрами основной полиимидной цепи (таблица 1), близкой степенью полимеризации основной и боковых цепей, но с варьируемой плотностью прививки боковых цепей Z .

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики МЩ

МЩ	Основная цепь	Боковые цепи
I ($Z = 50\%$)	$M_n = 35000; M_w/M_n = 2.1; n = 55$	$M_n = 22\ 000; m = 150; M_w/M_n = 1.4$
II ($Z = 80\%$)		$M_n = 19000; m = 125; M_w/M_n = 1.5$
III ($Z = 100\%$)		$M_n = 17700; m = 120; M_w/M_n = 1.5$

n и m – средняя степень полимеризации основной цепи и боковых цепей МЩ, соответственно.

Бинарные наносистемы Se^0 /ПИ-прив-ПМАК синтезировали по единой схеме с массовым соотношением v компонентов Se^0 :ПИ-прив-ПМАК равном 1:10 ($v = C_{Se}/C_{МЩ} = 0.1$).

Методами УФ-спектроскопии, ССР и ДСР показано влияние параметра плотности прививки Z на спектральные и размерные характеристики МЩ, их форму в свободном состоянии и в комплексе с Se^0 (рис. 1, таблица 2). В частности, показано влияние параметра Z на характеристическую величину оптической плотности D_{244} как для МЩ (при $\lambda = 244$ нм –

середина «плато» (см. рис. 1 а, рис. 2, кривая 1)), так и для бинарных наносистем Se^0/PII -прив-ПМАК (рис. 1 б, рис. 2, кривая 2). Анализ рис.1 б показывает, что СБН Se^0/I и Se^0/II имеют одинаковые спектры поглощения (наблюдается «плато»), как и для свободных МЦ, а для СБН Se^0/III ($Z = 100\%$) при $\lambda = 244$ нм наблюдается максимум. Это может указывать на иной механизм встраивания наночастиц Se^0 в МЦ при $Z = 100\%$.

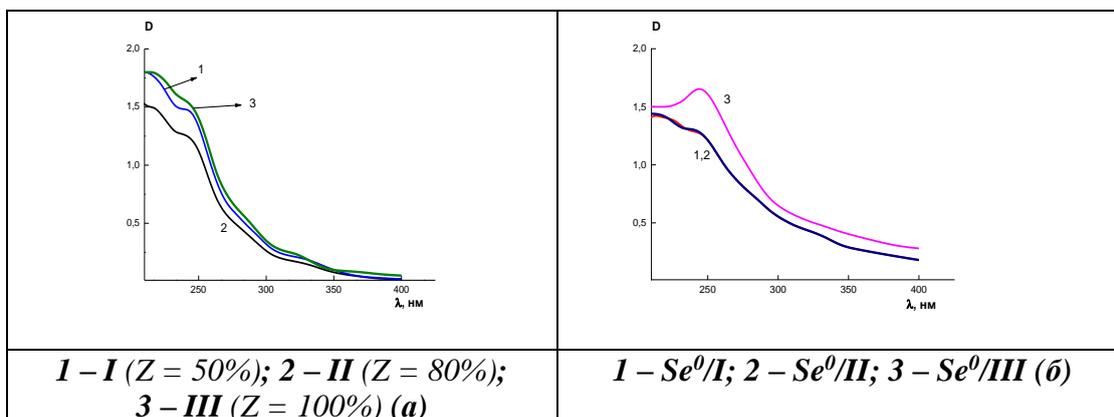


Рис.1 Оптические спектры поглощения привитых сополимеров с боковыми цепями полиметакриловой кислоты (I-III) с варьируемой плотностью прививки Z (а) и соответствующих СБН (б) при $\nu = 0.1$.

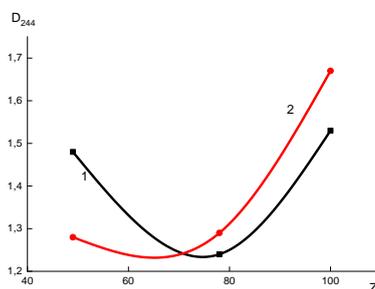


Рис.2 Зависимость характеристической величины оптической плотности (при $\lambda = 244$ нм – точка максимума или середина «плато» на зависимости $D=f(\lambda)$ см. Рис.1) для МЦ (1) и соответствующих СБН ($\nu = 0.1$) (2) от плотности прививки Z .

На рис. 3, на примере СБН с $Z = 50\%$, представлены автокорреляционная функция (а), разность между аппроксимацией и экспериментом (б) и распределение по размерам R_h (с), полученные методом ДСР. Полученные результаты демонстрируют хорошую корреляцию экспериментальных данных и подгонки с помощью программы DynaLS.

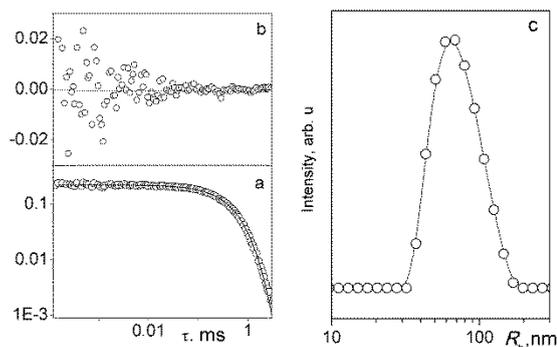


Рис.3 а – автокорреляционная функция (точки – эксперимент, линия – результат подгонки с помощью программы DynaLS); б – разность между аппроксимацией и экспериментом; с - Распределение $I(R_h^{app})$ для разбавленного водного раствора СБН Se^0/I ($Z = 50\%$), измеренное под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$.

Как видно из таблицы 2, размерные характеристики (среднеквадратичный радиус инерции (R_g , определен методом ССР) и гидродинамический радиус (R_h , определен методом ДСР)) МЦ с плотностями прививки $Z = 80$ и 100% (МЦ II и III) практически одинаковы ($R_g = 66$ и 72 нм и $R_h = 41$ и 42 нм), одинаковы так же величины структурно-конформационного параметра $\rho = R_g/R_h = 1.6-1.7$. Известно, что $\rho = 1.5$ наблюдаются для полимерных клубков в тэта-растворителе [9-12]. Однако, положительная величина второго вириального коэффициента, характеризующего термодинамическое состояние раствора: $A_2 = (1.0-1.6) \times 10^{-4} \text{ см}^3 \text{ моль}/\text{г}^2$ для МЦ II и III свидетельствует о хорошем качестве раствора. В этом случае, величина $\rho = 1.6-1.7$ для данных щеток указывает на их асимметричную форму [9-12]. При уменьшении степени прививки до 50% (МЦ I) качество растворителя ухудшается: $A_2 = 0$ (тэта-растворитель). Это свидетельствует о том, что гидрофобные участки основной цепи при $Z = 50\%$ перестают быть экранированы боковыми цепями ПМАК (имеют место “оголенные” участки основных полиимидных цепей МЦ). Уменьшение величины структурно-конформационного параметра ($\rho = 1.1$) указывает на то, что форма рассеивающего объекта становится более симметричной.

Таблица 2. Размерные и структурно-конформационный параметры МЦ и соответствующих СБН ($\nu = 0.1$) при варьировании параметра плотности прививки Z .

Образец	R_g , нм	R_h , нм	$\rho=R_g/R_h$	R_{ACM} , нм
I ($Z = 50\%$)	47	41	1.1	-
II ($Z = 80\%$)	66	41	1.6	-
III ($Z = 100\%$)	72	42	1.7	-
Se^0/I ($Z = 50\%$)	60	70	0.9	80-100
Se^0/II ($Z = 80\%$)	58	56	1.0	50-80
Se^0/III ($Z = 100\%$)	47	47	1.0	30-50

Ситуация кардинально меняется при переходе к СБН (таблица 2: Se^0/I , Se^0/II и Se^0/III). Видно, что для всех СБН величина структурно-конформационного параметра $\rho = R_g/R_h$ близка к 1 и составляет $\rho = 0.9-1.0$, что свидетельствует о сферической форме наноструктур. Среднеквадратичные радиусы инерции СБН (параметр R_g отражает геометрические размеры объекта) на основе МЦ с относительно плотно привитыми цепями ($Z \geq 80\%$) меньше, чем R_g соответствующих «свободных» МЦ (таблица 2). Таким образом, для МЦ II III при нагружении их наночастицами Se^0 меняются и форма, и размеры. По-видимому, внесение в водную среду гидрофобного селена, обуславливающее ухудшение термодинамического качества растворителя относительно МЦ, приводит к «поджатию» макромолекул щеток в составе СБН. В случае относительно редкой прививки боковых цепей ($Z = 50\%$) форма

наноструктуры Se^0/I остается сферической, а размеры, по сравнению со «свободной» МЦ I, возрастают. В этом случае, по-видимому, имеет место «загрузка» наночастиц Se^0 в мицеллы, «скрепленные» взаимодействием «оголенных» гидрофобных участков основной цепи МЦ I. Достижение минимальных размеров в случае СБН Se^0/III указывает на наиболее активный «захват» наночастиц Se^0 молекулярными щетками с максимальной степенью прививки ($Z=100\%$) и, как следствие, максимальную «гидрофобизацию» раствора.

Сравнение АСМ изображений фрагментов поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов СБН на основе МЦ с разной плотностью прививки Z (рис. 4) показывает существенную разницу в размерах сформировавшихся сферических наноструктур (таблица 2). При этом четко прослеживается тенденция уменьшения размеров наноструктур $R_{\text{АСМ}}$ при увеличении параметра плотности прививки Z . Данные АСМ по размерам и форме хорошо коррелируют с результатами, полученными методами ССР и ДСР.

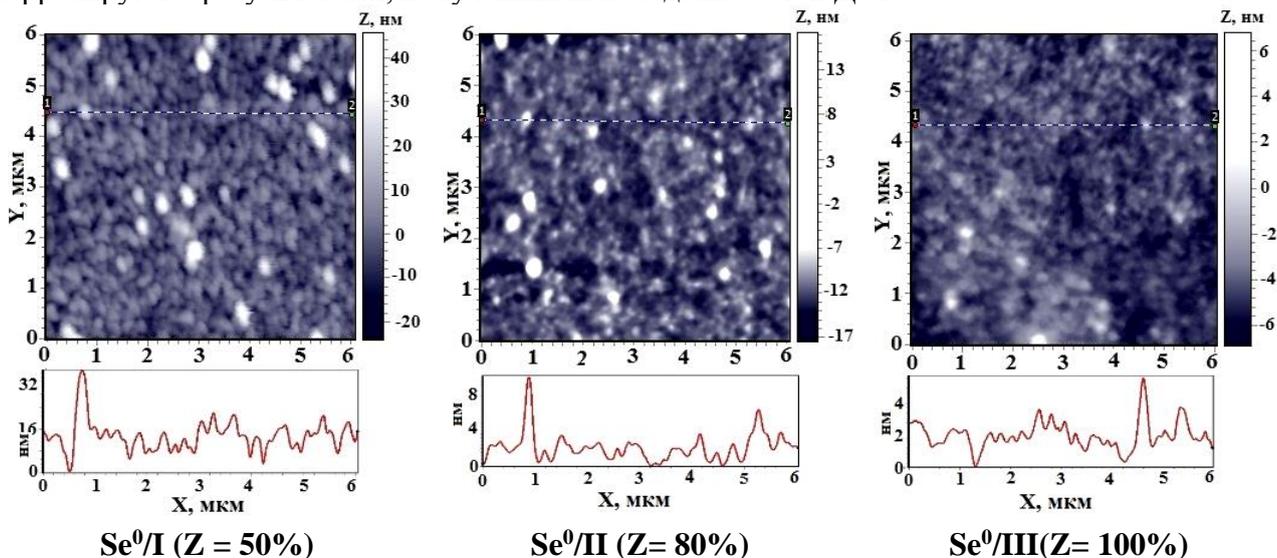


Рис.4 АСМ изображения поверхности тонких пленок, полученных из водных растворов СБН $\text{Se}^0/\text{МЦ}$ на слюде, при варьировании параметра плотности прививки Z .

В литературе имеются многочисленные публикации, посвященные анализу конформационных характеристик амфифильных щеток разного строения и влиянию на эти характеристики структурных параметров щеток или термодинамического качества растворителя относительно их разнородных цепных компонентов. Однако в плане практического применения несомненный интерес представляет экспериментальное изучение размерных параметров и формы структур, образующихся в водном растворе амфифильных щеток, загруженных гидрофобным агентом. В результате данного исследования показано, что путем контролируемого варьирования плотности прививки боковых цепей полиметакриловой кислоты можно целенаправленно управлять размерами и формой загруженных наночастицами Se^0 бинарных систем на основе амфифильных молекулярных щеток с основной полиимидной цепью. Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации МЦ биогенными элементами в нуль-валентной форме

1. Методами статического и динамического светорассеяния установлено, что чем меньше плотность прививки боковых цепей (Z) МЦ ПИ-прив-ПМАК, тем хуже качество растворителя по отношению к этим щеткам, и при $Z = 50\%$ раствор находится в тэта-точке. Ухудшение качества растворителя приводит к уменьшению величины структурно-конформационного параметра ρ : от $\rho = 1.6-1.7$ до $\rho = 1.1$, что указывает на приближение формы рассеивающего объекта к сферической.

2. В СБН независимо от плотности прививки величина структурно-конформационного параметра практически одинакова и составляет $\rho^* = 0.9-1.0$, т. е. формируются сферические наноструктуры. Геометрические размеры гибридных наноструктур $\text{Se}^0/\text{МЩ}$ с $Z \geq 80\%$ меньше размеров соответствующих МЩ, что обусловлено ухудшением термодинамики растворов вследствие их «гидрофобизации». В случае редкой прививки ($Z = 50\%$) мицеллообразование макромолекул МЩ, по-видимому, за счет взаимодействия «оголенных» гидрофобных участков основной цепи, нивелирует влияние «гидрофобизации»: в этом случае размеры, напротив, возрастают. Таким образом, взаимодействие наночастиц Se^0 с МЩ («встраивание» в щетку) в значительной степени определяется параметром Z .

3. Методом АСМ изучена морфология поверхностей пленок, полученных из водных растворов СБН $\text{Se}^0/\text{МЩ}$ при разных Z . Установлено, что в водном растворе образуются сферические наноструктуры, для которых характерна тенденция уменьшения размеров с увеличением плотности прививки боковых цепей Z .

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sheiko S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. Cylindrical molecular brushes: synthesis, characterization and properties// *Progress in Polymer Science*, 2008, V. 33. P. 759–785.
2. Ильгач Д.М., Мелешко Т.К., Якиманский А.В. Использование методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полимерных щеток// *Высокомолекулярные соединения, Серия С*, 2015, Т. 57. №1. С. 6–24.
3. Tran T.-H., Nguyen C.T., Gonzalez-Fajardo L., Hargrove D., Song D., Deshmukh P., Mahajan L., Ndaya D., Lai L., Kasi R.M., Lu X. Long. Circulating Self-Assembled Nanoparticles from Cholesterol-Containing Brush-Like Block Copolymers for Improved Drug Delivery to Tumors // *Biomacromolecules*, 2014, V. 15. P. 4363-4375.
4. Xie G., Martinez M.R., Olszewski M., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. Molecular Bottlebrushes as Novel Materials// *Biomacromolecules*, 2019, V. 20. P. 27-54.
5. Pelras T., Mahon C.S., Müllner M. Synthesis and Applications of Compartmentalised Molecular Polymer Brushes// *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018, V.57. P. 6982-6994.
6. Yakimansky A.V., Meleshko T.K., Ilgach D.M., Bauman M.A., Anan'eva T.D., Klapshina L.G., Lermontova S.A., Balalaeva I.V., Douglas W.E. Novel regular polyimide-graft-(polymethacrylic acid) brushes: Synthesis and possible applications as nanocontainers of cyanoporphyrazine agents for photodynamic therapy// *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, V. 51. №. 20. P. 4267-4281.
7. С.В. Валуева, Л.Н. Боровикова, В.В. Коренева и др. Структурно-морфологические и биологические свойства наночастиц селена стабилизированных бычьим сывороточным альбумином// *Журнал физической химии*, 2007, № 1(81). С. 1329-1333.
8. С.В. Валуева, С.Г. Азизбеян, М.П. Кучинский и др. Морфология и биологическая активность наносистем на основе наночастиц селена// *Журнал «Нанотехника»*, 2012, № 4(32). С. 53-58.
9. Meewes M., Ricka J., De Silva M., Nuffengger R., Binkert Th. Coil-globule transition of poly(N-isopropylacrylamide): a study of surfactant effects by light scattering// *Macromolecules*, 1991, V. 24. № 21. P. 5811-5816.
10. Nishio I., Shao Thang Sun, Swislow G., Tanaka T. First observation of the coil-globule transition in a single polymer chain// *Nature*, 1979, V. 281. № 5728. P. 208-209.

11. Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. On the "Universal Constants" ρ and Φ of flexible polymers// *Macromolecules*, 1991, V. 24. № 20. P. 5614-5622.
12. Burchard W. Static and dynamic light scattering approaches to structure determination of biopolymers// *Laser Light Scattering in Biochemistry* Eds. by Harding S.E., Sattelle D.B., Bloomfield V.A. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1992, Information Services. P.3-21.

**КОМПОЗИЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ (ПЭНП) С
НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ (НК) И ИХ СВОЙСТВА.
COMPOSITIONS OF LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE) WITH NATURAL
RUBBER (NR) AND ITS PROPERTIES**

Варьян И.А.^{1,2}, Колесникова Н.Н.¹, Масталыгина Е.Е.^{1,2}, Попов А.А.^{1,2}
Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Mastalygina E.E., Popov A.A.

¹ *Россия, ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля» Российской академии наук, ivetta.varyan@yandex.ru*

² *Россия, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова»?
ivetta.varyan@yandex.ru*

При потере требуемых эксплуатационных характеристик изделия из полимерных материалов становятся отходами, требующими утилизации. Не переработанные полимерные отходы (большая часть которых - упаковочные материалы, тара, разовые медицинские изделия, посуда) превращаются в полимерный мусор, загрязняя окружающую среду. Пленочным материалам принадлежит первое место среди полимерных изделий сельскохозяйственного назначения. Значительный интерес к использованию мульчирующих пленок с целью уничтожения сорняков, сохранения влаги, удобрений, обеспечения лучшей микросреды для растений и защиты от неблагоприятных климатических условий, привел к быстрому росту рынка сельскохозяйственной пластиковой пленки и проблеме переработки тонн накопленных отходов сельскохозяйственного пластика [1]. Рост масштабов накопления твердых отходов синтетического происхождения, характеризующихся высокой стойкостью к внешним природным воздействиям, остро ставит задачу получения материалов, способных ускоренно разлагаться в условиях окружающей среды под воздействием абиотических и биотических факторов. В настоящее время актуальной экологической задачей является создание композиций хорошо освоенных крупнотоннажных промышленных полимеров с

природными добавками, представляющими питательные среды для микробиоты. Сочетание синтетического полимера, характеризующегося относительной стойкостью к действиям различных факторов окружающей среды, и природного, наделенного способностью разлагаться под воздействием микроорганизмов почвы, придает материалу комплекс свойств, присущих обоим видам полимеров. Применение таких материалов может минимизировать загрязнение окружающей среды полимерными отходами.

Огромные масштабы промышленного производства и широкая сфера применения полиэтилена свидетельствует о важности разработки новых материалов на его основе. Такие материалы должны иметь достаточно высокий уровень эксплуатационных показателей и в тоже время обладать способностью к биоразложению в определенных условиях. Изучение процессов деградации материалов в почвенном грунте позволяет прогнозировать их поведение при утилизации методом захоронения.

В данной работе в качестве добавки к полиэтилену низкой плотности (ПЭНП) использовали сырой натуральный каучук (НК) – продукт растительного происхождения, достаточно быстро подвергающийся окислительной и биологической деструкции. Микробная деградация НК исследовалась с 1914 года, что дало возможность утверждать, что бактерии, а также грибы, способны разлагать НК. Были описаны многие бактериальные штаммы, которые способны использовать НК в качестве единственного источника углерода и энергии [2,3].

Объектами исследования являлись пленочные образцы композитов с содержанием НК 10-50 мас.%. Определено влияние состава смеси на физико-механические свойства, фазовую морфологию и интенсивность биодеструкции композитов в лабораторном грунте.

Механические свойства композиций при растяжении определяли с использованием разрывной машины Devotrans при скорости 100 мм / мин. Анализ механических свойств материалов позволяет оценить эффективность и возможные области применения таких композитов.

Относительное удлинение (ϵ_r) резко уменьшается при добавлении к полиэтилену 10 мас.% НК, что связано с образованием гетерогенной системы, где домены НК ведут себя как дефектные структуры в матрице ПЭ. При переходе к взаимопроникающей двухфазной системе (более 30 мас.% НК) ϵ_r возрастает. Прочность при разрыве монотонно снижается с увеличением НК в смеси. Несмотря на снижение показателей, они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к изделиям бытового и сельскохозяйственного назначения.

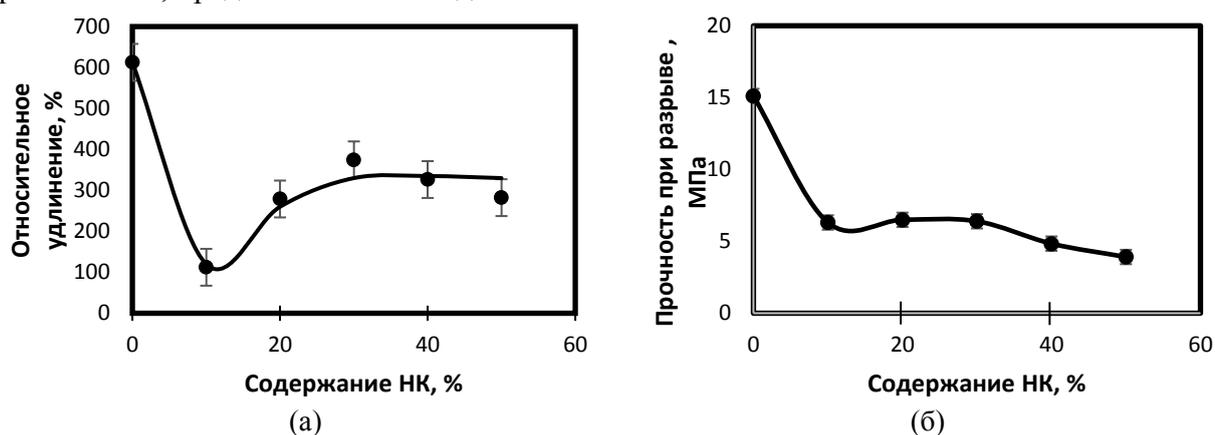


Рис.1 Зависимость относительного удлинения (а) и прочности при разрыве (б) композиций ПЭНП/НК от состава.

Начальной стадией биодegradации полимеров является присоединение (адсорбция) микроорганизмов к поверхности полимера. На этом этапе существенное значение имеет гидрофильность поверхности. О гидрофильности поверхности пленок судили по результатам измерения контактного угла смачивания, формируемого между каплей воды в качестве

тестовой жидкости и поверхностью образца. Краевой угол смачивания поверхности пленки измеряли с помощью поляризационного микроскопа и обрабатывали с помощью программы программы Altami studio 3.4. Капли воды (2 мкл) наносили на три разные участка поверхности пленки с помощью шприца. Результат представляет собой среднее значение трех измерений. На рис. 1 представлена зависимость угла смачивания от содержания НК в образце.

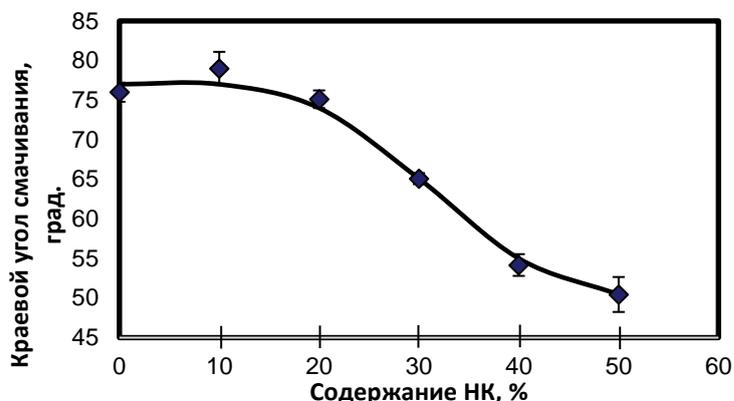


Рис.2 Изменение величины краевого угла смачивания в зависимости от состава образцов.

Снижение величины угла смачивания с ростом содержания НК в образцах свидетельствуют об увеличении гидрофильности поверхности образцов. Для образцов с содержанием НК 10 и 20 мас.% угол смачивания мало изменяется по сравнению с полиэтиленом; начиная с 30 мас.% НК наблюдается значительное его уменьшение, что соответствует увеличению гидрофильности поверхности этих образцов. Данный факт обусловлен изменением морфологии образцов - переходом от дисперсного распределения фазы НК в матрице ПЭ к взаимопроникающим полимерным системам.

С целью определения распределения фазы натурального каучука в матрице полиэтилена была проведена экстракция НК толуолом из пленочных образцов смесей и исследована поверхность образцов с помощью оптического микроскопа. Толуол селективно экстрагирует НК из смеси с полиэтиленом. Пленки выдерживали в толуоле в течение 3 суток, извлекали и высушивали на воздухе.

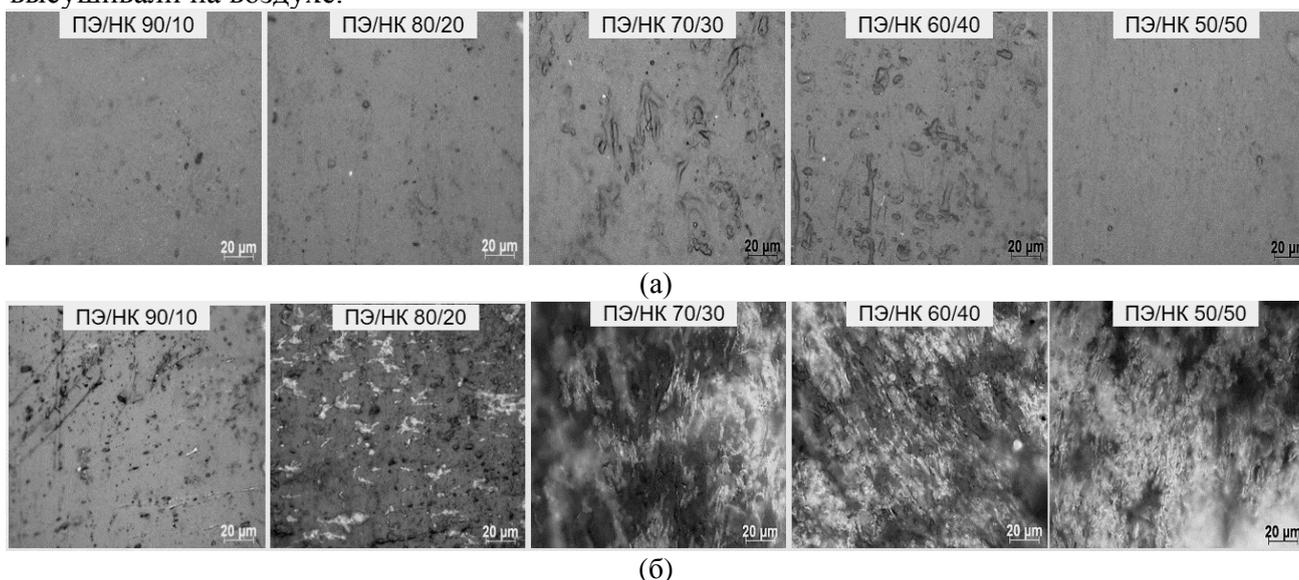


Рис.3 Микрофотографии поверхности образцов композиций ПЭ/НК разного состава до (а) и после (б) экстракции НК толуолом (увеличение 500х).

В сравнении с исходными образцами, поверхность которых гладкая, после экстракции

НК все образцы имеют рыхлую поверхность. На микрофотографиях видна структура со светлыми и темными пятнами. При сканировании поверхности в отраженном свете темные пятна соответствуют пустотам, остающимся после того, как НК растворился в толуоле. Светлые пятна соответствуют нерастворимому ПЭ и сшитому НК, физически или химически прикрепленному к частицам ПЭ. Результаты согласуются с данными, полученными при измерении угла смачивания, и соответствуют представлению об изменении фазовой морфологии при увеличении содержания НК в смесях, начиная с 30 мас. %.

Испытания на биоразрушение выполняли путем компостирования пленочных образцов в почве. Грунт был подготовлен согласно стандарту ГОСТ 9.060-75. Влагоемкость почвы поддерживали на уровне 60%, что является оптимальным для биологической активности микроорганизмов в соответствии с ГОСТом.

Биодеструкцию материалов характеризовали посредством исследования изменений внешнего вида и массы образцов, а также микроскопического и ИК - спектроскопического анализа изменений образцов после экспонирования в грунте в течение 17 месяцев. Для всех образцов наблюдается снижение массы. Визуально и с помощью оптического микроскопа наблюдали образование окрашенных участков разной степени интенсивности, неровности, наличие пустот и сквозных отверстий. Для композиций с содержанием НК 40 и 50 масс% все изменения проявляются в наибольшей степени, наблюдается обрастание поверхности продуктами жизнедеятельности микроорганизмов.

Биодеградация пленок была проанализирована по изменению молекулярного состава пленочных образцов с использованием метода ИК спектроскопии.

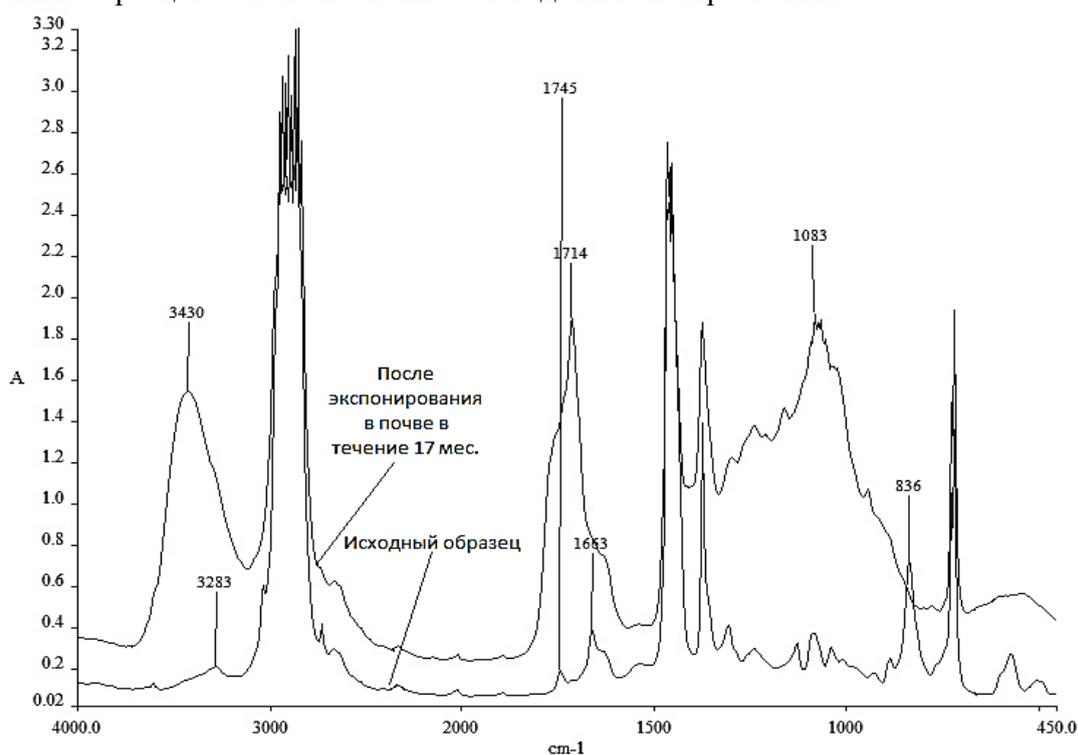


Рис.4 ИК-спектры образцов исходных и после экспонирования в грунте в течение 17 месяцев.

Сравнительный анализ ИК- спектров образцов исходных и после экспонирования в грунте в течение 17 месяцев показал расщепление полиизопреновых цепей по двойной связи (исчезновение полосы поглощения при 836 см⁻¹). В то же время происходит образование карбонильных групп (кетонных и альдегидных) в образцах, что подтверждает литературные данные об окислительной атаке по двойным связям полиизопреновой молекулы в качестве первого метаболического этапа процесса биоразложения.

Выявлена не монотонность изменения свойств в процессе деградации от содержания НК в образце. Резкое нарастание изменений для образцов, содержащих 40 и 50 масс% НК может быть обусловлено как увеличением его содержания в композициях, так и непрерывной фазовой структурой, обеспечивающей большую его доступность.

Исследования проведены с привлечением оборудования ЦКП РЭУ им. Г. В. Плеханова и ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ioanna Kyrikou, Demetres Briassoulis, Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review // Journal of Polymers and Environment, 2007, v. 15, P.125–150.
2. Linos A., Berekaa M. and al., Biodegradation of cis-1,4-Polyisoprene Rubbers by Distinct Actinomycetes: Microbial Strategies and Detailed Surface Analysis // Applied and Environmental Microbiology, 2000, Vol. 66, No. 4, p. 1639–1645
3. Rose K., Steinbuchel A., Biodegradation of Natural Rubber and Related Compounds: Recent Insights into a Hardly Understood Catabolic Capability of Microorganisms, Applied and Environmental Microbiology, 2005, Vol. 71, No. 6, p. 2803–2812.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ШТАММОВ ЛАКТОБАКТЕРИЙ MODIFIED POLYMERS AS CARRIER FOR IMMOBILIZATION OF NATURAL LACTOBACTERIA STRAINS

Васильева А.В., Савушкин А.И., Сидорова Н.А.
Vasilieva A.V., Savushkin A.I., Sidorova N.A.

Россия, Петрозаводский государственный университет, kennard@inbox.ru

Существует много различных подходов для изучения перспективных носителей, иммобилизирующих пробиотические культуры и их метаболиты. В основе большинства исследований лежит анализ направленных физико-химических и биологических явлений, связанных с электростатическим взаимодействием, изменением гидрофобности бактериальной клетки или лиганд-рецепторным узнаванием. Несмотря на большое количество работ по иммобилизации биотехнологически значимых видов и штаммов микроорганизмов, точный механизм действия носителей в биологических системах полностью не описан. Одна из причин недостаточности знаний об особенностях микробной иммобилизации на известных (активированном угле, альгинате кальция и др.) и альтернативных носителях (биокерамика) кроется в разнообразии внеклеточных систем бактерий, которая существенно отличается у разных видов. При этом общепризнано, что главную роль в успешной иммобилизации микробного объекта на носителе играют клеточные стенки. Отрицательно заряженная клеточная стенка может взаимодействовать электростатически с положительно заряженными ионами носителя, а фрагменты белков существенно снижать концентрацию функционально значимых для иммобилизации ионов.

Выполненное исследование сосредоточено на тестировании способности природных полимеров выполнять функцию носителей для иммобилизации штаммов *Lactobacillus acidophilus*, выделенных из объектов окружающей среды. При подборе носителей учитывались необходимые требования: обеспечение жизнеспособности бактерий,

способность направлять метаболизм в сторону преимущественного накопления биологически активных веществ, биосовместимость к тканям макроорганизма, устойчивость к изменениям структуры в процессе бактериальной иммобилизации. В качестве полимерных носителей выбраны модифицированные природные углеродсодержащие соединения, целлюлозный флис, желатин, агароза. Для иммобилизации бактериальные клетки культивировали на шейкере S-3L.A20, BioSan (Латвия) в 50 мл жидкой среды MRS с носителем. После культивирования для испытания эффективности иммобилизации реакционная смесь в объеме 1 мл помещалась в биореактор RTS-1C, BioSan (Латвия) для контроля скорости роста и увеличения оптической плотности при стабильной температуре 37° С на 48 часов. На эффективность полимерного носителя указывали положительные значения скорости роста иммобилизованной культуры лактобактерий, высокая оптическая плотность, закисление питательной среды и способность клеток после иммобилизации образовывать жизнеспособные клоны. В варианте использования модифицированных форм природных углеродсодержащих соединений достигнуто увеличение оптической плотности культуральной смеси с 0,47 до 1,64 единиц оптической плотности при снижении кислотности от 7,0 до 4,5; средние значения жизнеспособности природных штаммов лактобактерий составили $1,2 \times 10^8$ колониобразующих единиц в 1 мл культуральной среды. В результате проведенных исследований изучены особенности роста природных штаммов *Lactobacillus acidophilus* на разных вариантах природных полимеров, проведена сравнительная характеристика полученных результатов иммобилизации, раскрыты физико-химические основы иммобилизации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ananta E. Cellular injuries and storage stability of spray-dried *Lactobacillus rhamnosus* GG // International Dairy Journal. 2005;15:399–409.
2. Ушакова Н.А. Новое поколение пробиотических препаратов кормового назначения / Ушакова Н.А., Некрасов Р.В., Правдин В.Г. // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 1. – С. 184-192.

СИНТЕЗ МИКРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И N-ТРЕТ-БУТИЛАКРИЛАМИДА SYNTHESIS OF MICROGELS BASED ON N-ISOPROPYLACRYLAMIDE, ACRYLIC ACID AND N-TERT-BUTYLACRYLAMIDE

Гаркушина И.С.¹, Киппер А.И.¹, Барлев Н.А.²
Garkushina I.S., Kipper A.I., Barlev N.A.

¹ Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, irin-g16@yandex.ru

² Россия, Институт цитологии РАН, nick.a.barlev@gmail.com

Биосовместимый термочувствительный поли-N-изопропилакриламид (pNIPAm) достаточно широко изучен и является весьма перспективным для использования в различных биологических и биомедицинских приложениях, в частности, систем доставки лекарств [1,2]. Основной характеристикой термочувствительных полимеров является нижняя критическая температура растворения (lower critical solution temperature – LCST). При температуре ниже LCST полимер гидратирован и полностью растворяется в воде, тогда как при повышении температуры происходит конформационный переход полимера, сопровождающийся дегидратацией. Для гомополимера pNIPAm LCST в воде составляет ~ 32°С [3]. Введение сомономеров различной природы позволяет варьировать LCST. Например, введение акриловой кислоты (AAc) сдвигает LCST сополимера в сторону более высоких температур

близких к физиологическим значения $\sim 37^\circ\text{C}$ и делает систему рН-зависимой [1].

Свободной радикальной тер-сополимеризацией были синтезированы микрогели на основе NIPAm, AAc и N-трет-бутилакриламида, в качестве кросс-агента использовался метиленбисакриламид. Сополимеризация осуществлялась в водной среде при комнатной температуре двумя способами: под вакуумом и в среде аргона согласно методике, описанной в [4], без введения твердой фазы в процессе синтеза. Непрореагировавшие мономеры удалялись диализом в течение 8 дней, диализный раствор заменялся каждые 24 часа.

Методом динамического светорассеяния было показано унимодальное распределение по размерам частиц, полученных обоими способами синтеза. Частицы, синтезированные в аргоне, при температуре 20°C характеризовались довольно высокими значениями R_h : гидродинамический радиус частиц составлял больше 300 нм. В то время как размер частиц, синтезированных в вакууме, при той же температуре был меньше 100 нм.

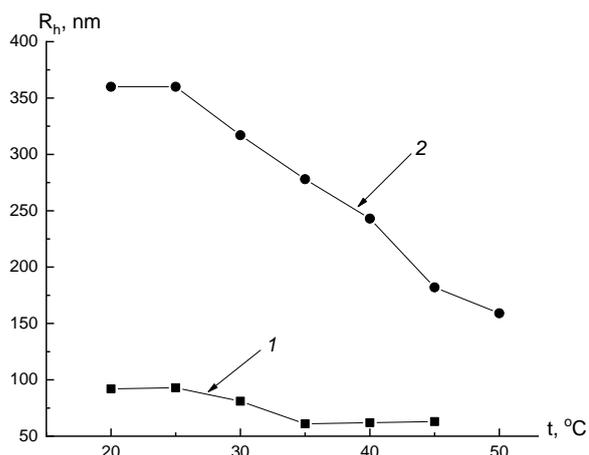


Рис. 1 Зависимость R_h от температуры (1 – синтез в вакууме, 2 – синтез в аргоне).

При исследовании изменения гидродинамического радиуса (R_h) в зависимости от температуры было показано, что конформационный переход частиц, синтезированных в среде аргона, наблюдался в довольно широком интервале температур $25^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$ (Рис.1). При этом, R_h значительно снижался с 360 нм до 160 нм. По всей видимости, наблюдаемый широкий температурный интервал и уменьшение R_h указывают на формирование ассоциатов.

Исследование влияния ультразвука (УЗ) на размеры частиц, синтезированных в аргоне, показало, что после воздействия УЗ в течение 20 мин R_h снизился более чем на 150 нм (при 20°C). При этом, через сутки восстановление исходного размера не наблюдалось. По всей видимости, размеры частиц, определенные до воздействия УЗ, являлись размерами сформировавшихся ассоциатов.

Таким образом, показано, что проведение тер-полимеризации при низком вакууме приводит к значительному снижению размера частиц по сравнению с традиционным способом синтеза в инертной атмосфере (в аргоне). А также размеры, определенные методом DLS после воздействия УЗ, можно относить к размерам индивидуальных частиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-09144.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Karimi M., Zangabad P.S. et al, Temperature-responsive smart nanocarriers for delivery of therapeutic agents: applications and recent advances // Applied Materials and Interfaces, 2016, Vol. 8, №33. P.21107-21133.
2. Zheng Y. et al. PH and Thermal Dual-Responsive Nanoparticles for Controlled Drug Delivery with High Loading Content // ACS Omega. 2017, American Chemical Society, 2017. Vol. 2, № 7. P. 3399–3405.

3. Plunkett K.N. et al. PNIPAM chain collapse depends on the molecular weight and grafting density // *Langmuir*, 2006, Vol. 22. № 9. P. 4259–4266.
4. Canfarotta F. et al., Solid-phase synthesis of molecularly imprinted nanoparticles // *Nature Protocol*, 2016, Vol. 11. № 3. P. 443–455.

КАЛЬЦИЙ-МАГНИЕВЫЕ ФОСФАТНЫЕ КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ CALCIUM - MAGNESIUM PHOSPHATES BONE CEMENTS

Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Ашмарин А.А., Крохичева П.А., Смирнов В.В., Баринов С.М., Комлев В.С.

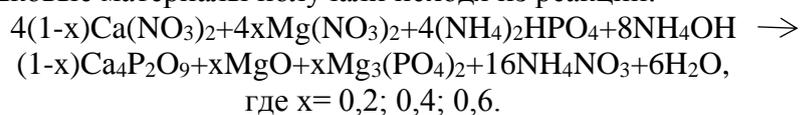
Goldberg M.A., Khairutdinova D.R., Ashmarin A.A., Kroklicheva P.A., Smirnov V.V., Barinov S.M., Komlev V.S.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,
119334, mgoldberg@imet.ac.ru*

В последние несколько лет магнийфосфатные костные цементы стали рассматриваться как перспективные материалы для заполнения дефектов костной ткани в хирургии [1]. Они характеризуются биосовместимостью и остеокондуктивностью, обладают высокой скоростью биорезорбции [2]. При этом к недостаткам таких цементов относится экзотермическая реакция, протекающая в процессе схватывания и твердения цемента [3], которая может привести к некрозу тканей.

Создание цементов, содержащих как фосфаты кальция, так и фосфаты магния позволит совместить преимущества обоих компонентов: высокую прочность, нейтральный pH, а также повышенную скорость биорезорбции для фосфата магния и высокие биологические свойства фосфатов кальция.

Цементные порошковые материалы получали исходя из реакции:



Цементные жидкости с различным уровнем pH получали из растворов солей Na_2HPO_4 и NaH_2PO_4 . Были исследованы фазовый состав цементов, время схватывания, микроструктура и прочность при сжатии.

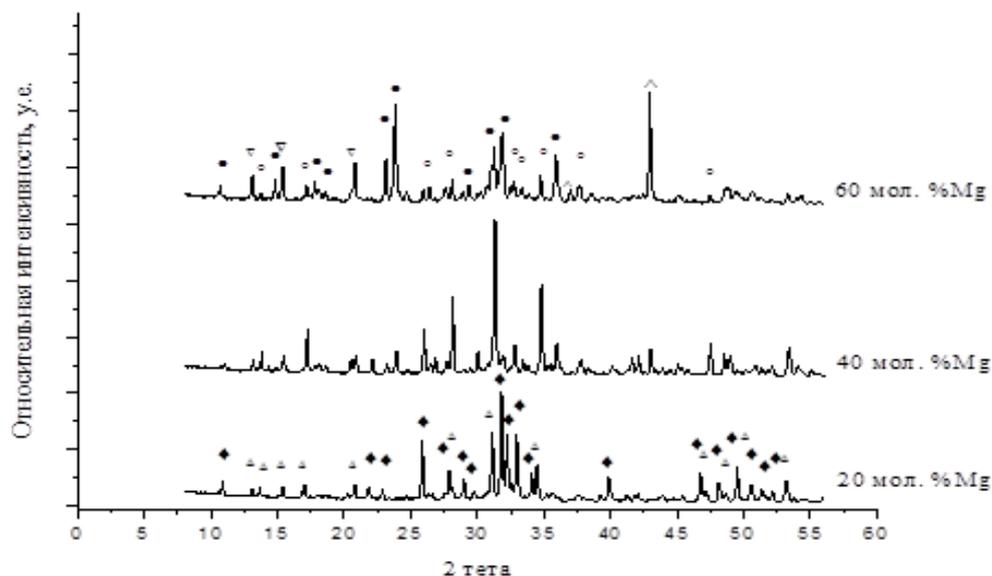


Рис.1 Дифрактограммы цементных кальциймагнийфосфатных материалов с различным соотношением кальция и магния, где ● - $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$, Δ - витлокит, ◆ - гидроксиапатит, ^ - оксид магния, ∇ - $Ca_{2.589}Mg_{0.411}PO_4$, ° - $(CaMg)_3(PO_4)_2$.

Время схватывания цементной смеси снижается по мере роста pH жидкости и в среднем составляет 6-10 мин., максимальная прочность получена на составе 60 мол.% Mg и достигает 40 ± 5 МПа, снижаясь по мере роста pH жидкости до 13 ± 5 МПа.

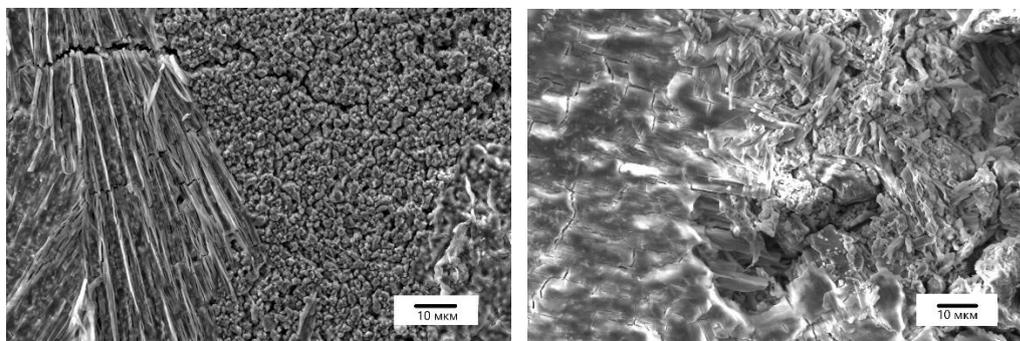


Рис.2 Микроструктура цементных кальциймагнийфосфатных материалов, где а – 20 мол. %Mg, б - 60 мол. %Mg.

Согласно данным РЭМ установлено, что структура цементных материалов плотная, пористость оставляет около 10%, размеры пор находятся в диапазоне от 1 до 2 мкм. Присутствуют зоны сформированных в процессе схватывания цементов кристалл-гидратов, подтверждающая перекристаллизацию цементных порошков. Таким образом разработаны и исследованы новые кальций-магниевые, способные найти применение в хирургии для замещения дефектов костных тканей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект 18-33-20170

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ferguson J., Diefenbeck M., McNally M. Ceramic Biocomposites as Biodegradable Antibiotic Carriers in the Treatment of Bone Infections // J Bone Joint Infect. – 2017. – Т. 2. – №. 1. – С. 38-51.
2. Kanter B. et al. Bone regeneration capacity of magnesium phosphate cements in a large animal model // Acta biomaterialia. – 2018. – Т. 69. – С. 352-361.
3. Mestres G., Ginebra M. P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties // Acta biomaterialia. – 2011. – Т. 7. – №. 4. – С. 1853-1861.

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИАЛЛИЛ-N'-АЦИЛГИДРАЗИНОВ С N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ SILVER NANOCOMPOSITES BASED ON COPOLYMERS OF N,N-DIALLYL-N'-ACYLHYDRAZINES WITH N-VINYLPYRROLIDONE

Горбунова М.Н., Батуева Т.Д.

Gorbunova M.N., Batueva T.D.

Россия, «ИТХ УрО РАН», mngorb@yandex.ru

Высокомолекулярные соединения и металлсодержащие наноконпозиты на их основе характеризуются уникальными свойствами и являются перспективными для медицины, оптоэлектроники, нанофотоники и катализа [1-4]. Наночастицы серебра обладают антимикробной активностью, что позволяет использовать их для получения

антибактериальных препаратов [3]. Наночастицы серебра применяются в качестве противораковых терапевтических средств для лечения лейкемии, рака молочной железы, гепатоцеллюлярной карциномы, рака легкого, рака кожи и орального рака [5-9].

В последнее время среди интенсивно развивающихся методов получения наноматериалов, наибольшее внимание уделяется методам получения композиционных материалов на основе органических полимерных матриц и наночастиц металлов. Полимерная матрица выступает в качестве наностабилизирующего компонента, предотвращая агрегацию металлических наночастиц. При этом на стабильность частиц значительное влияние оказывает природа полимера [10]. Исследуются полимеры как синтетического (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, полиэтилен и др), так и природного (целлюлоза, хитозан, арабиногалактан и др.) происхождения. Авторами [11] боргидридным способом получены высокоустойчивые гидрозолы с изолированными наночастицами серебра, стабилизированные поли-N-винилпирролидоном. Гидрофильный поли-N-винилпирролидон используют также для стабилизации зольей и одновременного восстановления ионов серебра до молекулярного металлического состояния в водно-спиртовых растворах при получении отечественного медицинского препарата повиаргола [12]. Авторами [13,14] получены нанокompозиты, состоящие из наночастиц серебра и гомо- и сополимеров 1-винил-1,2,4-триазола, которые являются перспективными для разработки новых водорастворимых антисептиков и бактерицидных препаратов. Нами были получены биоцидные нанокompозиты, состоящие из наночастиц серебра и сополимеров 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-винилпирролидоном и винилацетатом [15,16].

В настоящей работе приведены результаты получения новых нанокompозитов, состоящих из наночастиц серебра и сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинол (ДАГ) с N-винилпирролидоном (ВП).

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина (ДААГ), N,N-диаллил-N'-пропаноилгидразина (ДАПГ), N,N-диаллил-N'-бутаноилгидразина (ДАБГ), N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина (ДАБЕГ) с N-винилпирролидоном были получены методом радикальной полимеризации в присутствии ДАК. Методом ЯМР ^{13}C установлено, что в реакцию сополимеризации ДАГ вступают по обоим двойным связям, в результате чего образуются пятичленные пирролидиновые структуры. Анализ спектров ЯМР ^{13}C сополимеров ДАГ с ВП свидетельствует, что в структурах сополимеров преобладают блочные фрагменты винилового мономера с включениями звеньев ДАГ. Звенья ДАГ, представляющие собой пирролидиновые циклы, состоят из смеси цис-, транс- стереоизомеров со значительным преобладанием цис-гетероциклов.

Сополимеры ВП с ДАГ растворимы в метаноле, хлороформе, ДМСО, ДМФА и не растворяются в диэтиловом эфире, ацетоне, ТГФ, этилацетате, бензоле и других органических растворителях. Сополимер ВП с ДААГ растворяется также в воде. Значение характеристической вязкости сополимера ВП с ДААГ (состава 80 : 20 мол.%) равно 0.11 дл/г (вода, 25°C). ММ сополимера, содержащего 20 мол.% ДААГ, рассчитанная по уравнению Леви и Франка для ПВП ($[\eta] = 6,76 \text{ M}^{0,55} \cdot 10^{-4}$ [17]), равна 10500.

Синтез нанокompозитов серебра с сополимерами ДАГ с ВП проводили восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в водном (ДААГ) или спиртовом (ДАПГ, ДАБГ, ДАБЕГ) растворе сополимера. Реакция протекает с образованием устойчивых коричневых зольей, из которых методом диализа были выделены нанокompозиты, растворимые в спирте и воде. Содержание серебра, определенное на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 («Thermo Fisher Scientific», США), в зависимости от используемого сополимера составляет от 4 до 19 %. Соотношение нитрата серебра, восстановителя и сополимера также влияет на концентрацию серебра в нанокompозитах.

В ИК-спектрах полученных нанокompозитов кроме сигналов исходных сополимеров других сигналов не обнаружено, что указывает на неизменность структуры сополимера. Тем

не менее, в ИК спектрах нанокompозитов на основе ДАГ можно наблюдать увеличение интенсивности полос поглощения валентных колебаний NH групп при 1553 см^{-1} и CN групп при 1282 см^{-1} . Можно заметить уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний карбоксильных групп ВП при 1668 см^{-1} , и увеличение интенсивности полос поглощения при 1308 и 1120 см^{-1} , соответствующих колебаниям SO_2 -группы. Эти изменения указывают на вовлечение атомов O, N и S ВП и ДАГ во взаимодействие с наночастицами серебра.

Следует отметить, что благодаря координационному связыванию ионов серебра с функциональными группами макромолекул создается благоприятная микросреда для восстановления этих ионов. Следовательно, полученные наночастицы серебра включаются в макромолекулы сополимера и удерживаются в них главным образом посредством многочисленных специфических электростатических или ковалентных связей между функциональными группами сополимеров и атомами серебра на поверхностях наночастиц. Кроме того, некоторый вклад вносит и физическая адсорбция (дипольные взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса), но эффект последней намного меньше, чем эффект хемосорбции.

В УФ-спектрах растворов полученных нанокompозитов наблюдается характерная полоса плазмонного поглощения с максимумом в области $400\text{--}408\text{ нм}$ (рис. 1). Вид спектров поглощения и полуширина максимума свидетельствуют об образовании золь с изолированными наночастицами серебра [18].

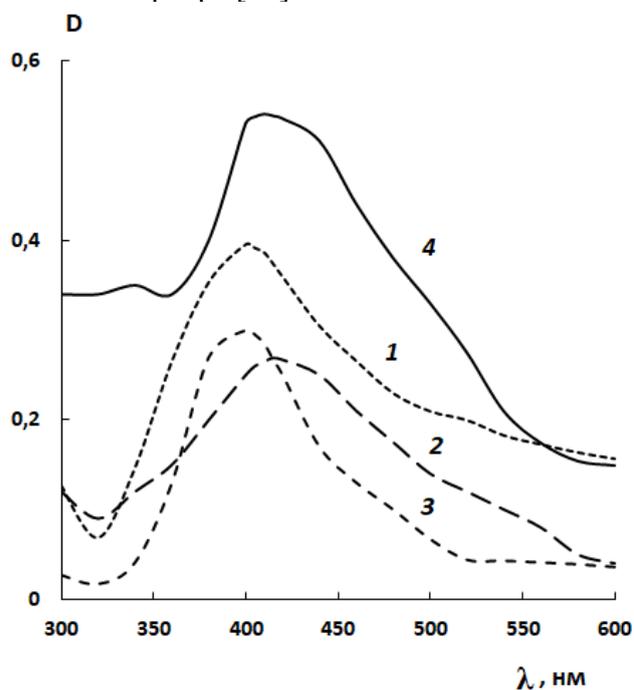


Рис. 1 Характерные спектры поглощения растворов нанокompозитов серебра: 1 – ВП-ДААГ, вода, $C = 7.5 \times 10^{-3}$ моль/л; 2 – ВП-ДАПГ, метанол, $C = 10^{-4}$ моль/л; 3 – ВП-ДАБГ, метанол, $C = 10^{-3}$ моль/л; 4 – ВП-ДАБЕГ, метанол, $C = 5 \times 10^{-4}$ моль/л.

Результаты атомно-силовой микроскопии подтверждают получение нанокompозитов с равномерным узкодисперсным распределением наночастиц серебра в полимерной матрице. SEM микрофотографии и распределение наночастиц по размерам представлено на рис. 2. Установлено, что в результате образуются наночастицы сферической и эллиптической форм.

Новые нанокompозиты на основе сополимеров ДАГ с N-винилпирролидоном обладают цитотоксической активностью в отношении культур клеток рабдомиосаркомы RD и меланомы MS. Нанокompозиты в концентрации 0.36 и 2.59 мкМ , для сополимеров ВП с ДААГ и ДАБЕГ соответственно, ингибируют 50% клеток меланомы MS. Гибель 50% клеток рабдомиосаркомы

RD наблюдается при концентрациях нанокompозитов 10.14 и 11.28 мкМ, для сополимеров N-винилпирролидона с ДААГ и ДАБЕГ соответственно. Цитотоксическая активность новых нанокompозитов сравнима с активностью камптотецина – алкалоида с высокой противоопухолевой активностью. Обнаруженная биологическая активность нанокompозитов на основе ДАГ делает их перспективными для разработки новых лекарственных средств для комплексной терапии злокачественных новообразований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Пермского края в рамках научного проекта № 19-43-590019-р_а.

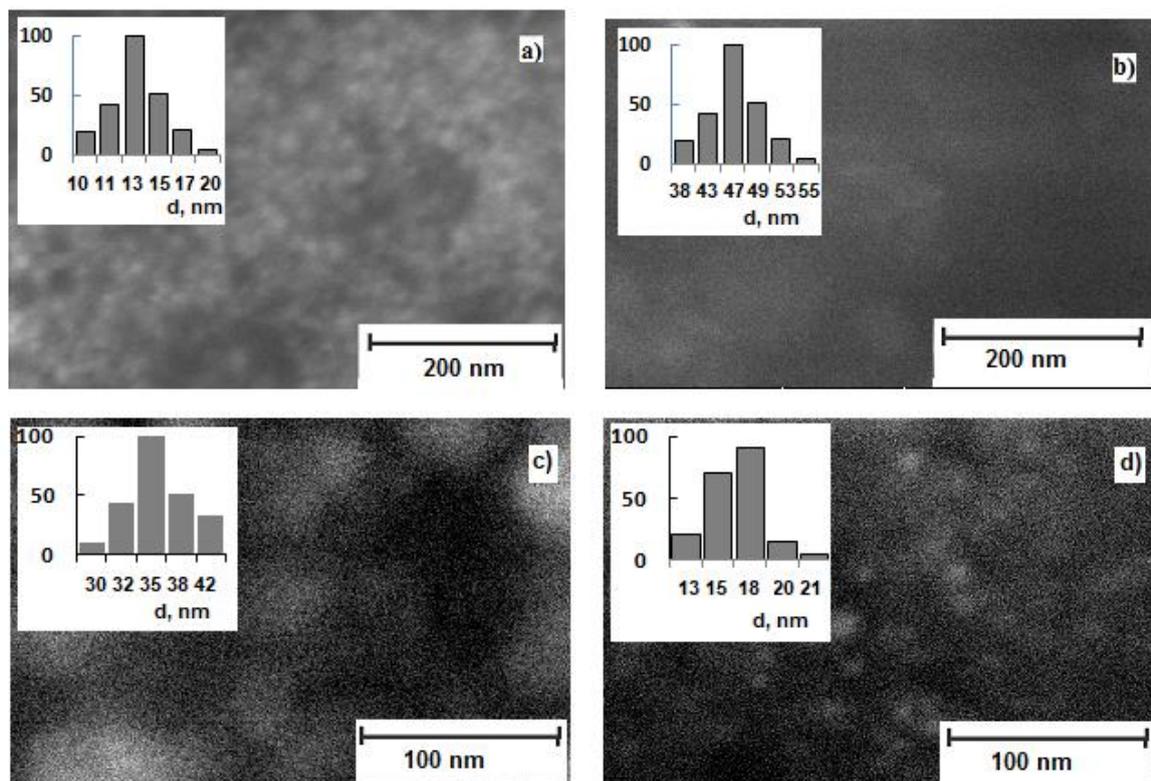


Рис.2 SEM микрофотографии наночастиц серебра и распределение частиц по размерам в нанокompозитах ДААГ-ВП (а), ДАИГ-ВП (б), ДАБГ-ВП (с), ДАБЕГ-ВП (д).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах. / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
2. Rao, C.N.R. The Chemistry of Nanomaterials. / C.N.R. Rao, A. Muller, A.K. Cheetham. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.
3. Блажитко, Е.М. Серебро в медицине. / Е.М. Блажитко, В.А. Бурмистров, А.П. Колесников, Ю.И. Михайлов, П.П. Родионов. – Новосибирск: Наука-Центр, 2004. – 256 с.
4. Крутяков, Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 242-269.
5. Ostad, S.N. Cytotoxic activities of silver nanoparticles and silver ions in parent and tamoxifen-resistant T47D human breast cancer cells and their combination effects with tamoxifen against resistant cells / S.N. Ostad, S. Dehnad, Z.E. Nazari, S.T. Fini, N. Mokhtari, M. Shakibaie, A.R. Shahverdi // Avicenna J Med Biotechnol. – 2010. – V. 2. – № 4. – P. 187–196.

6. Wei, L. Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and therapeutic applications / L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.S. Chen, G. Chen // *Drug Discov. Today*. – 2015. – doi: 10.1016/j.drudis.2014.11.014.
7. Goodman, A.M. / A.M. Goodman, Y. Cao, C. Urban, O. Neumann, C. Ayala-Orozco, M.W. Knight, A. Joshi, P. Nordlander, N.J. Halas // *ACS Nano*. – 2014. – V. 8. – P. 3222-3231.
8. Braun, G.B. Etchable plasmonic nanoparticle probes to image and quantify cellular internalization / G.B. Braun, T. Friman, H-B. Pang, A. Pallaoro, T. Hurtado de Mendoza, A.M. Willmore, V.R. Kotamraju, A.P. Mann, Z.G. She, K.N. Sugahara, N.O. Reich, T. Teesalu, E. Ruoslahti // *Nature Materials*. – 2014. – V. 13. – P. 904-911.
9. Ong, C. Silver nanoparticles in cancer: therapeutic efficacy and toxicity / C. Ong, J.Z. Lim, C-T. Ng, J.J. Li, L.Y. Yung, B.H. Bay // *Curr. Med. Chem*. – 2013. – V. 20. – P. 772-781.
10. Вегера, А.В. Синтез и свойства наночастиц серебра, стабилизированных кислотным желатином / А.В. Вегера, А.Д. Зимон // *ЖПХ*. – 2006. – Т. 79. – № 9. – С. 1419-1422.
11. Сайфуллина, И.Р. Получение композитных пленок с наночастицами серебра и их фрактальными агрегатами в полимерной матрице / И.Р. Сайфуллина, Г.А. Чиганова, С.В. Карпов, В.В. Слабко // *ЖПХ*. – 2006. – Т. 79. – № 10. – С. 1660 -1663.
12. Копейкин, В.В. Водорастворимые нанокompозиты нуль-валентного металлического серебра с повышенной антимикробной активностью / В.В. Копейкин, Е.Ф. Панарин // *ДАН*. – 2001. – Т. 380. – № 4. – С. 497-500
13. Мячина, Г.Ф. Нанокompозиты серебра и поли-1-винил-1,2,4-триазола / Г.Ф. Мячина, С.А. Коржова, Т.Г. Ермакова, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов // *ДАН*. – 2008. – Т. 420. – № 3. – С. 344-345.
14. Мячина, Г.Ф. Нанокompозиты серебра и сополимера 1-винил-1,2,4-триазола с натриевой солью метакриловой кислоты / Г.Ф. Мячина, С.А. Коржова, Т.Г. Ермакова, Т.В. Конькова, А.С. Поздняков, Б.Г. Сухов, Б.А. Трофимов // *ДАН*. – 2009. – Т. 427. – № 6. – С. 790-792.
15. Gorbunova, M. New biocide guanidine-containing nanocomposites / M. Gorbunova, L. Lemkina // *J. Nanopart. Research*. – 2014. – V. 16. – № 8. – P. 2566.
16. Gorbunova, M.N. New guanidine-containing nanocomposites impeding the growth of *Staphylococcus epidermidis* 33 and the biofilm formation / M.N. Gorbunova, L.M. Lemkina // *J. Biomed. Mat. Res*. – 2016. – V. 104. – P. 630.
17. Levy, G.B. Determination of molecular weight of polyvinylpyrrolidone / G.B. Levy, H.P. Frank // *J. Polym. Sci*. – 1955. – V.17. – № 84. – P. 247-254.
18. Карпов, С.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных зольей металлов / С.В. Карпов, В.В. Слабко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. – 265 с.

**РАЗРАБОТКА НОВОЙ ПЕРОРАЛЬНОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ
ПРОТИВОВИРУСНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА АЦИКЛОВИР НА
ОСНОВЕ КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
DEVELOPMENT OF NOVEL ORAL FORMULATION OF ANTIVIRAL DRUG
ACYCLOVIR BASED ON COLLOID SILICA**

Долинина Е.С., Акимшева Е. Ю.

Dolinina E.S., Akimsheva E.Yu.

Россия, Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, terrakott37@mail.ru

Ацикловир (АЦ) широко применяется клинически для лечения различных заболеваний, вызванных вирусами герпеса («простуды» на губах и в носу, ветрянка, опоясывающий лишай, генитальный герпес и пр.). Традиционные лекарственные формы ацикловира имеют ряд серьезных недостатков, которые снижают его терапевтическую эффективность и ограничивают клиническое использование. Прежде всего, это низкая биодоступность АЦ (10-

30%) при пероральном введении из-за низкой растворимости и проницаемости сквозь клеточные мембраны, а также короткого времени полужизни в организме (около 2.5 часов). Поэтому лечение ацикловиром требует введения больших доз препарата, что приводит к развитию побочных эффектов.

Цель данной работы состояла в оценке перспективы использования коллоидного диоксида кремния для разработки новой лекарственной формы АЦ с улучшенными фармакологическими и потребительскими свойствами. До сих пор в литературе предлагалось использовать для этой цели такие «мягкие» материалы, как липосомы, полимеры, циклодекстрины, которые склонны к разрушению под действием факторов окружающей среды (например, механическое, температурное, энзиматическое воздействие). В отличие от этих материалов, коллоидный диоксид кремния сочетает необходимые биологические свойства (биодоградируемость, биосовместимость, энзиматическую устойчивость, устойчивость к атакам микробов) и физико-химические свойства (механическую, термическую, фотоустойчивость). Он признан безопасной пищевой добавкой, что имеет важное значение при создании новых лекарственных, предназначенных для перорального введения.

Для достижения поставленной цели золь-гель методом были синтезированы композиты АЦ с диоксидом кремния. Предполагалось, что инкапсулирование АЦ в матрицу диоксида кремния будет способствовать увеличению скорости его растворения за счет потери кристаллического состояния и контролируемому высвобождению вещества из композитов.

В качестве прекурсора диоксида кремния был использован метасиликат натрия (или «жидкое стекло»). Композиты были синтезированы при различных условиях синтеза (рН синтеза, количество добавленного АЦ). Образование композитов доказано методом ИК-Фурье спектроскопии. Методом динамического рассеяния света измерены размеры частиц композитов и их распределение по размерам. Фазовое состояние инкапсулированного АЦ исследовано методом ДСК.

Кинетические профили высвобождения АЦ из синтезированных композитов получены в буферных растворах, имитирующих среды желудочного сока и различных отделов тонкого и толстого кишечника. Из кинетических профилей высвобождения определены эффекты и времена выброса АЦ, максимальные количества высвободившегося лекарственного вещества за 80 часов. Полученные профили высвобождения описаны с помощью различных теоретических моделей (нулевого и первого порядка, моделей Хигучи, Хиксона Кроувелла, Корсмейера-Пеппаса), что позволило определить закон, по которому происходит высвобождение АЦ, константы скорости процесса и его механизмы. Установлено, что инкапсулирование АЦ в матрицу диоксида кремния оказало значительное влияние на скорость растворения лекарственного вещества, что объяснено аморфизацией вещества при инкапсулировании. Выявлены эффекты рН среды золь-гель синтеза и количества АЦ в композитах на указанные кинетические характеристики его высвобождения и механизмы процесса. Показано, что эти эффекты определяются взаимодействиями АЦ с матрицей диоксида кремния в композитах, сформированных при различных значениях рН, а также структурной устойчивостью композитов в средах высвобождения. Выявлено также влияние рН среды высвобождения на кинетические параметры процесса, которое связано, главным образом, с понижением растворимости АЦ в средах с нейтральным значением рН по сравнению с сильноокислой средой.

На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что, используя метасиликат натрия в качестве прекурсора, можно получить композиты АЦ с диоксидом кремния, которые способны к контролируемому высвобождению лекарственного вещества в течение длительного периода времени. Таким образом, коллоидный диоксид кремния является перспективной основой для создания новой лекарственной формы АЦ для перорального введения.

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ПЕЧАТИ
ГЕЛЕВЫМИ МИКРОКАПЛЯМИ, НА ПЕРЕНОСИМЫЕ МИКРООРГАНИЗМЫ
THE EFFECT OF THE PROCESSES OCCURRING DURING LASER PRINTING OF GEL
MICRO-DROPLETS ON THE TRANSPORTED MICROORGANISMS**

Жигарьков В.С., Минаев Н.В., Юсупов В.И.

Zhigarkov V.S., Minaev N.V., Yusupov V.I.

*Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк,
vzhigarkov@gmail.com*

Установлено, что большая часть бактерий из окружающей среды остается некультивируемой и труднокультивируемой при использовании стандартных микробиологических методов. Такие методы культивирования не позволяют осуществлять контролируемое разделение микроорганизмов, взятых из окружающей среды, а также обеспечивать высокую выживаемость перенесенных организмов [1]. Повысить биоразнообразие, а также осуществить контролируемый перенос биологических клеток может позволить технология лазерной инженерии микробных систем (ЛИМС) [2], которая способна осуществить контролируемый перенос нано- и пиколитровых объемов веществ. В основе методики лежит индуцированный лазерным импульсным излучением перенос вещества, в качестве которого может выступать носитель микроорганизмов, например, мелкие частички различных почв [1].

Основу экспериментальной установки, изображенной на рисунке 1, составлял иттербиевый волоконный лазер YLPM-1-4*200-20-20 (длина волны $\lambda = 1064$ нм, длительность импульса $\tau = 1-200$ нс, энергия в импульсе от 1 мкДж до 1 мДж). Лазерное излучение фокусировалось на тонком поглощающем слое на стеклянной подложке с нанесённым слоем геля толщиной 200 ± 30 мкм. Диаметр лазерного пятна составлял ~ 30 мкм. В работе в качестве поглощающего слоя использовалась металлическая пленка толщиной 50 нм, облучаемая импульсами с энергией 5-30 мкДж, длительностью 8 нс. Параметры процесса печати контролировались скоростной съемкой с наносекундным разрешением с помощью исследования временных характеристик отраженного от области лазерного импульсного воздействия пробного луча He-Ne-лазера. Печать гелевых микрокапель осуществлялась с донорной пластины на акцепторную пластину, а также в чашку или планшет с питательной средой. В качестве геля использовался 2%-ый водный раствор гиалуроновой кислоты. Регистрация процесса формирования гелевых струй также происходила на высокоскоростной камере, позволившей оценить скорость и ускорение, которые достигаются при разных режимах работы лазера.

Поглощенное в металлической пленке импульсное лазерное излучение приводит к резкому нагреванию материала плёнки и слоя геля, в результате чего происходит частичное испарение плёнки и генерация в результате термокавитации микропузырька и микроструи жидкости [2]. Образовавшиеся на приёмной подложке микрокапли имеют малый объем и могут содержать единичные носители микроорганизмов, что значительно повышает вероятность выделения одного вида бактерий [3]. Однако, при использовании лазерной печати возникает ряд факторов, которые могут приводить к повреждению и гибели биологического материала. Они включают в себя повышенные температуры, давления, высокие интенсивности излучения, и другие факторы. Для оценки их влияния и построения физической модели протекающих процессов в работе проведены эксперименты, включающие измерения акустического отклика системы, электронную микроскопию областей, подвергшихся воздействию, и высокоскоростную съемку процесса переноса. Осуществлено моделирование для оценки

возникающих температур и акустического давления. Полученные результаты являются полезными для оптимизации процессов лазерной печати микрокаплями в медицине и микробиологии, в частности, для сепарации микроорганизмов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития лазерных технологий и грантов РФФИ 18-32-00607 и 18-29-06056.

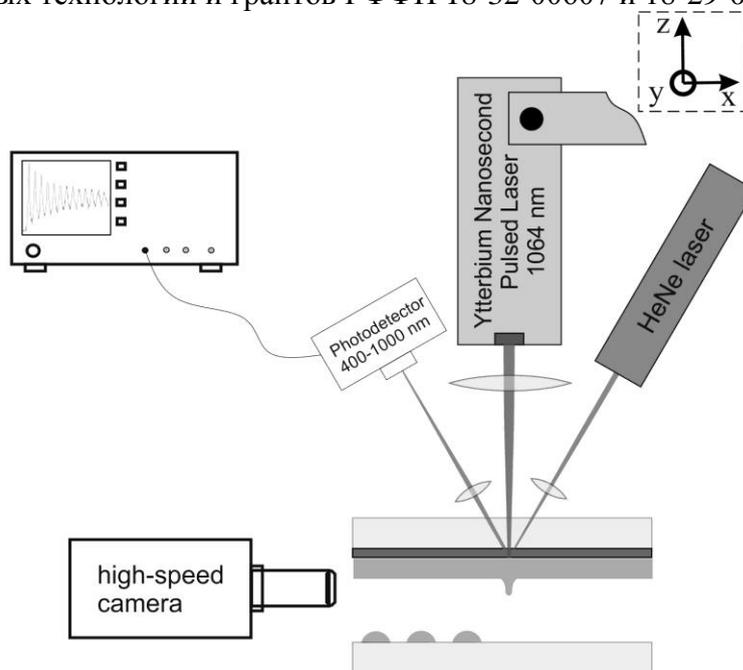


Рис.1 Схема рабочей установки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yusupov V. I. et al. Laser engineering of microbial systems //Laser Physics Letters. – 2018. – Т. 15. – №. 6. – С. 065604.
2. Yusupov V. I. et al. Laser-induced transfer of gel microdroplets for cell printing //Quantum Electronics. – 2017. – Т. 47. – №. 12. – С. 1158.
3. Gorlenko M. V. et al. Laser microsampling of soil microbial community //Journal of biological engineering. – 2018. – Т. 12. – №. 1. – С. 27.

МОДИФИКАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ФЛИСА ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПРОБИОТИЧЕСКИХ КУЛЬТУР НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ CELLULOSE FLEECE MODIFICATION FOR IMMOBILIZATION OF NEXT-GENERATION PROBIOTICS

Кириллова Е.С.¹, Березина О.Я.¹, Сидорова Н.А.¹, Бурдюх С.В.²
Kirillova E.S., Berezina O.Y., Sidorova N.A., Burdyukh S.V.

¹ Россия, Петрозаводский государственный университет, little.lf.foot@gmail.com

² Россия, Карельский научный центр Российской академии наук, burdych@gmail.com

Бактериальная целлюлоза — это природный полимер, характеризующийся биосовместимостью и биоразлагаемостью — особо важными качествами для современных материалов [1]. Бактериальная целлюлоза не содержит примесей (лигнина, гемицеллюлоз и др.), обладает высокой механической прочностью, а также хорошо адсорбирует антибиотики

на своей поверхности, в связи с чем может быть использована в биомедицине, например, при создании покровных материалов для раневых инфекций и в качестве основы для доставки лекарственных средств [2].

В представленной работе целлюлозный флис был синтезирован протеобактериями *Gluconacetobacter xylinus* в питательной среде, после чего проводился процесс отбеливания.

Структурные особенности исходного целлюлозного флиса были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа, который указал на нахождение целлюлозы в модификации I β . ИК- и КР-спектроскопия материала обнаружили на спектральных характеристиках все основные пики, соответствующие целлюлозе. Энергодисперсионный анализ показал, что на поверхности целлюлозного флиса присутствуют неорганические примеси — К и Вг, осаждение которых, вероятно, произошло во время процесса отбеливания целлюлозы.

В дальнейшем планируется провести термический анализ (для определения влажности материала и также для исследования его поведения в широком температурном диапазоне) и определить молекулярно-массовое распределение целлюлозы методом суммирующего растворения и ортофосфорной кислоте (для выбора наиболее оптимальных условий растворения).

Получение композитных нанонитей (на основе целлюлозного флиса и высокомолекулярного поливинилпирролидона PVP) с высоким значением эффективной удельной поверхности будет осуществляться с применением метода электроформирования. Данный метод заключается в экструзии прядильного раствора из емкости через капилляр в электростатическом поле [3]. Размер нановолокон, полученных указанным методом, составляет, как правило, 100 – 300 нм [4]. Малый диаметр волокон и высокая плотность их расположения обеспечивают значительное увеличение активной поверхности, на которой могут закрепляться бактериальные клетки. Ранее нами было показано, что иммобилизация (закрепление) *Lactobacillus acidophilus* на нанонитях PVP значительно повышает их пробиотическую активность [4]. Добавка целлюлозы позволит существенно улучшить метаболическую и физиологическую активность пробиотиков.

Таким образом, применение метода электроформирования для создания композитных структур на основе биосовместимой целлюлозы и поливинилпирролидона может исключить необходимость использования дополнительных дорогостоящих веществ для иммобилизации бактерий на поверхности.

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 16.5857.2017/8.9.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Belgacem M.N., Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. / Amsterdam: Elsevier. 2008, 553 p.
2. Громовых Т.И., Садыкова В.С., Луценко С.В., Дмитренко А.С., Фельдман Н.Б., Данильчук Т.Н., Каширин В.В. Бактериальная целлюлоза, синтезируемая *Gluconacetobacter hansenii*, для использования в медицине // Прикладная химия и микробиология, 2017, том 53, №1. С.69–75.
3. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс) // Москва, 2001. 231 с.
4. Berezina O.Y., Vasilyeva A.V., Sidorova N.A., Savushkin A.I., Marcova N.P. The effect of polyvinylpyrrolidone nanowires on the metabolic activity of *Lactobacillus acidophilus* / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, vol. 525, №.1. P.125–132.

**СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА 45
КДА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
CREATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYLACTIDE 45 KDA FOR
MEDICAL PURPOSES**

Колмакова А.А., Леонова Ю.О., Березина Н.В., Баикин А.С.
Kolmakova A.A., Leonova Yu.O., Berezina N.V., Baikin A.S.

*Россия, Москва, Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт
Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук,
fairy.anastasiya@mail.ru*

В качестве материала медицинских имплантатов применяют металлы. Однако голометаллические изделия вызывают ряд осложнений. Наиболее остро стоит опасность в начальный послеоперационный период. Существуют риски воспаления, тромбоза, рестеноза, аллергических реакций[1].

Поэтому имплантаты покрывают лекарственными покрытиями (сиролимус, эверолимус, зотаролимус и др.), что позволяет снизить риск развития рестеноза[2].

При всех плюсах лекарственных покрытий отмечается, что металлические устройства без покрытия более устойчивы к тромбообразованию[3]. При установке изделия с покрытием время приема противотромбозных препаратов увеличилось с 2 месяцев до 6-12.

Одно из решений для исключения проблем на раннем этапе послеоперационного периода: покрытие металла однородным слоем биосовместимого биodeградируемого полимера, служащего матрицей для противотромбозного лекарственного агента и обеспечивающего возможность равномерной контролируемой доставки лекарственного агента в течение заданного времени[4].

Целью работы была разработка биосовместимого композиционного материала с биodeградируемым лекарственным полимерным слоем для медицинских изделий типа «кава-фильтр» со сопутствующим противотромбозным терапевтическим воздействием.

В качестве материала основы был выбран медицинский наноструктурный никелид титана, полученный в ИМЕТ РАН, который сочетает плюсы микроструктурного никелида титана с повышенными механическими характеристиками и высокой коррозионной стойкостью[5].

В качестве матрицы для лекарственного агента был выбран биodeградируемый биосовместимый полимер полилактид с молекулярной массой 45 кДа.

В качестве лекарств были выбраны гепарин, стрептокиназа и пулолаза. Гепарин - кислый серосодержащий гликозаминогликан; прямой антикоагулянт, то есть вещество, препятствующее свёртыванию крови. Стрептокиназа – фермент, используемый в качестве вещества для тромболитической терапии. Пулолаза - катализирует превращение плазминогена в плазмин - протеазу, способную растворять тромбы.

Для изучения свойств полимера с лекарством изготавливались модельные покрытия с 1, 2 и 3% каждого из лекарств, введенными в состав матрицы. Далее из модельных покрытий нарезались образцы, которые и испытывались в дальнейшем.

Композиционный материал формировался путем окунания металлической проволоки в раствор полилактида с лекарством.

Исследование механических свойств проводили методом испытания на растяжение на универсальной испытательной машине INSTRON. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов. Полученный композиционный материал обладает следующими механическими свойствами: предел прочности 1710 ± 5 МПа, относительное сужение 53 ± 1 %.

Исследования биосовместимости *in vitro* проводили на клетках человеческой нейробластомы SH-SY5Y. Для анализа подсчитывали не менее 500 клеток. Подсчет живых и погибших клеток проводили через 96 часов культивирования. Исследования *in vivo*

проводились имплантацией образцов полученных материалов в организмы мышей. В ходе испытаний *in vivo* и *in vitro*: токсичности всех образцов обнаружено не было

Изделие, выполненное из разработанного материала будет: нетоксичным, биосовместимым, с высокими механическими характеристиками. Поверхностный слой обеспечивает пролонгированное локальное контролируемое действие лекарственного агента в течение заданного времени.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2019)).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лотков А. И, Матвеева В. Г., Антонова Л. В., Кашин О. А., Кудряшов А. Н. //Основные направления модификации поверхности металлических эндоваскулярных стентов в решении проблемы рестенозов/ Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний, 2017.
2. Шарафеев А. З., Глущенко Л. В. Современные подходы к имплантации кава-фильтров при угрозе тромбоэмболии легочных артерий // Новости хирургии, 2016. Том 24. №2. С. 177-183.
3. Санбаев А.К., Рузанов И.С., Шитиков И.В., Олейник А.О., Титков И.В. Сравнительная клиническая эффективность коронарной ангиопластики с имплантацией голометаллических стентов и стентов с лекарственным покрытием BIOLIMUS A9// Современные проблемы науки и образования. - 2012. – № 3
4. Севостьянов М.А., Насакина Е.О, Баикин А.С., Леонов А.В., Сергиенко К.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биodeградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания, 2016, № 12-2, С.286-291.
5. Насакина Е. О., Севостьянов М. А., Гончаренко Б. А., Леонова Ю. О., Колмаков А. Г., Заболотный В. Т. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола // Перспективные материалы, 2014. № 7. С. 37–49.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК МОЧЕВИНЫ НА СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА, СФОРМИРОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА В ВОДЕ И В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ. COMPARATIVE ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF UREA ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS FORMED FROM THE POLYMER SOLUTIONS IN WATER AND IN THE DIMETHYLSULFOXIDE MEDIA.

Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

Kolosova O.Yu., Lozinsky V.I.

Россия, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии Наук, kolosova@ineos.ac.ru

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – макропористые гетерофазные студни, образующиеся в результате замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания концентрированных растворов данного полимера. При этом обязательным условием формирования таких гетерогенных гелей является кристаллизация (замерзание) основной массы низкомолекулярной жидкости (растворителя). После

размораживания системы получают анизотропные макропористые гелеобразные продукты, называемые криогелями [1]. Физико-химические свойства и пористая структура криогелей ПВС зависят от многих факторов, таких как характеристики самого поливинилового спирта (его молекулярная масса, тактичность цепей, количество неомыленных О-ацильных группировок), концентрация полимера, режимы криогенной обработки, количество циклов [2]. Чаще всего в качестве растворителя при получении исходных растворов ПВС, подвергаемых дальнейшей криогенной обработке, используют водные среды. Однако в литературе описаны криогели ПВС, сформированные из растворов полимера в органических растворителях, в частности, в среде диметилсульфоксида (ДМСО) [3].

Физико-механические, а также теплофизические свойства криогелей ПВС, сформированных из ДМСО-растворов заметно отличаются от свойств криогелей ПВС, полученных в водных средах. В частности, криогели ПВС, сформированные из ДМСО-растворов ПВС, обладают меньшей жесткостью и теплостойкостью, чем образцы, сформированные из водных растворов полимера [4]. Поскольку ДМСО является термодинамически более хорошим растворителем для поливинилового спирта, чем вода, то есть сродство полимера к ДМСО выше, это снижает эффективность гелеобразования из-за конкуренции взаимодействия полимер-растворитель и полимер-полимер.

Кроме того известно, что введение низкомолекулярных веществ в исходный раствор ПВС, оказывает влияние на криотропное гелеобразование и свойства получаемых криогелей. Например, изучено влияние хаотропных и космотропных добавок на теплофизические и реологические свойства криогелей ПВС, сформированных из водной среды [5, 6], но известны лишь единичные случаи о влиянии низкомолекулярных добавок на образцы, сформированные из ДМСО-растворов [7]. Таким образом, целью данной работы был сравнительный анализ изучения влияния растворителей и добавок мочевины (рис.1) на свойства криогелей ПВС, формируемых из раствора полимера в воде и ДМСО, содержащих мочевины в различных концентрациях.

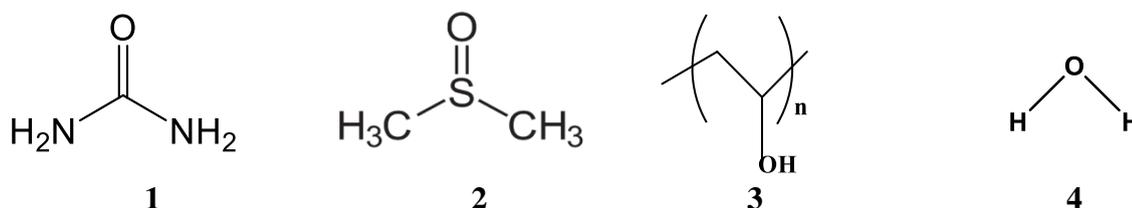


Рис.1 Формулы: 1- мочевины, 2- диметилсульфоксида, 3- поливинилового спирта, 4- воды.

Формирование криогелей ПВС для измерения их физико-механических характеристик осуществляли в разъемных цилиндрических дуралюминовых контейнерах с внутренним диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Для определения температуры плавления криогелей их формировали в прозрачных полиэтиленовых пробирках с внутренним диаметром 1 см. Контейнеры и пробирки помещали в камеру прецизионного программируемого криостата FP 45 HP (Julabo, Германия), где образцы замораживали и инкубировали при заданной отрицательной температуре в течение 12 ч, а затем нагревали для оттаивания со скоростью 0.03 °C/мин, которая задавалась микропроцессором криостата.

Особенности влияния мочевины на свойства криогелей ПВС в водной среде.

Мочевина – классический хаотропный агент, в водной среде ингибирует межмолекулярное водородное связывание ОН-групп полимера, что приводит к снижению жесткости и теплостойкости образующихся криогелей. С ростом концентрации мочевины в исходном растворе полимера, значения модулей упругости (E) и температура плавления (T_f) образующихся криогелей ПВС падают [5].

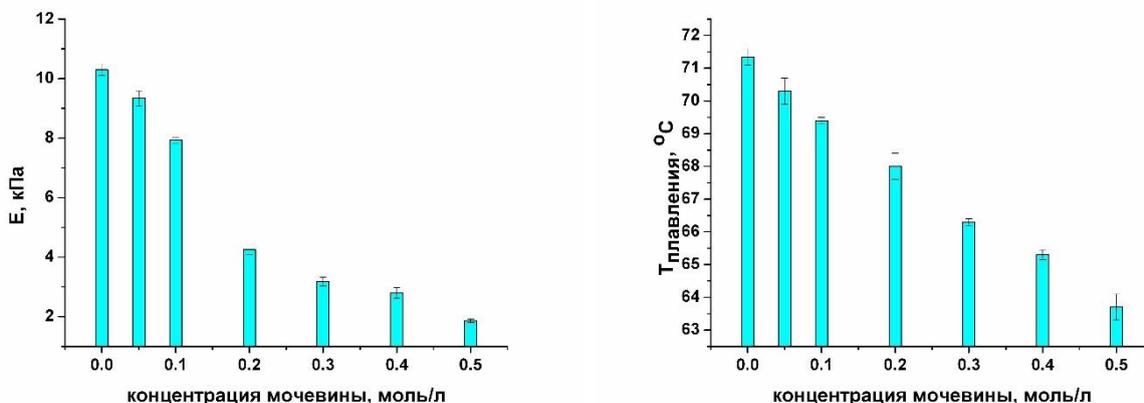


Рис.2 Зависимость модуля упругости E и температуры плавления $T_{\text{криогелей ПВС}}$, сформированных в водной среде при -20°C , от концентрации мочевины в исходном растворе полимера.

Особенности влияния мочевины на свойства криогелей ПВС в среде диметилсульфоксида.

Поскольку температура замерзания ДМСО $T_0=18.4^{\circ}\text{C}$, то при описании режима криогенной обработки подобных систем удобнее использовать не абсолютное значение температуры, а разностное значение $\Delta T= T_i-T_0$, где T_0 и T_i – соответственно значения температуры кристаллизации чистого растворителя и температура конкретного эксперимента. В нашем случае, температура криогенной обработки была -21.6°C , таким образом $\Delta T= -40^{\circ}$.

При исследовании воздействия мочевины на свойства формируемых в ее присутствии криогелей ПВС мы провели серию экспериментов, варьируя концентрацию низкомолекулярного агента, причем, стоит отметить, что диапазон рабочих концентраций мочевины в среде диметилсульфоксида был значительно выше чем в водной среде, и составлял от 1 до 4 моль/л.

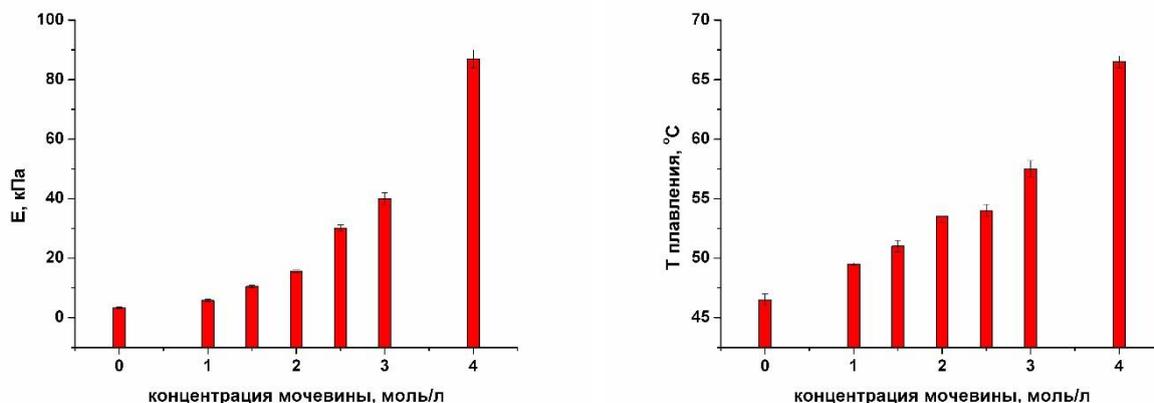


Рис.3 Зависимость модуля упругости E и температуры плавления T_f криогелей ПВС, сформированных в среде ДМСО при -21.6°C , от концентрации мочевины в исходном растворе полимера.

Как следует из диаграмм на рисунке 2 в случае криогелей ПВС, сформированных из ДМСО-растворов полимера, с возрастанием концентрации мочевины в образцах, в противоположность эффектам в водной среде (рис. 1), значения как температуры плавления, так и модуля упругости повышаются. Так, при содержании мочевины в образце 4 моль/л, температура плавления повышалась на 20°C по сравнению с криогелем ПВС, сформированным без добавок, а значения модуля упругости E возрастает в 26 раз. То есть, для криогелей ПВС, формируемых из ДМСО-растворов полимера, нами был обнаружен аномальный характер влияния добавок мочевины, когда она действовала в качестве космотропного агента.

С целью изучения влияния растворителей на свойства криогелей ПВС органический растворитель из образцов был заменен на воду. Для этого образцы помещались в большой объем воды на неделю, замена воды на свежую проводилась ежедневно. Далее были измерены модуль упругости и температура плавления криогелей ПВС. Так, стоит отметить, что значения модулей упругости и температуры плавления образцов повышались до значений 210 ± 5 кПа и $83 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Таким образом, замена термодинамически более лучшего растворителя диметилсульфоксида (для поливинилового спирта) на худший – воду – приводит к частичной замене взаимодействий полимер-растворитель на взаимодействия полимер-полимер, что, в свою очередь, отражается на прочностных и теплофизических характеристиках криогелей ПВС.

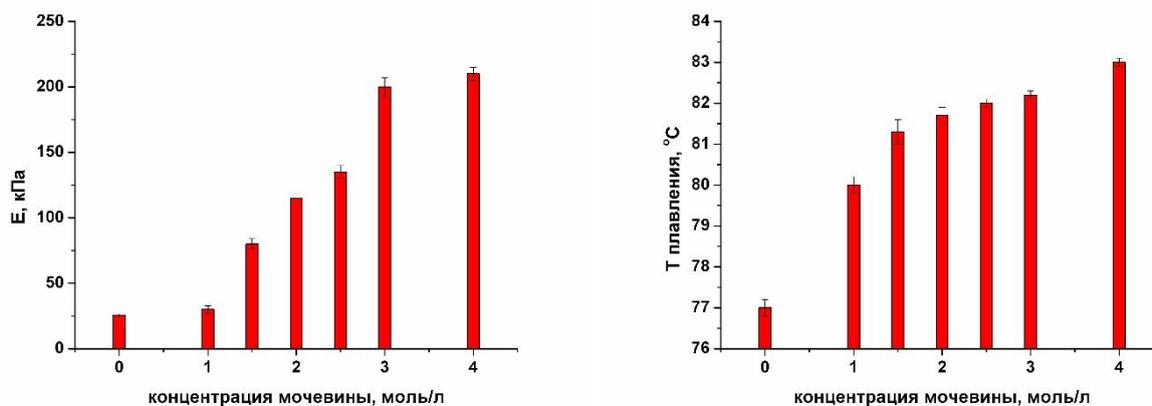


Рис.4 Зависимость модуля упругости E и температуры плавления T_f криогелей ПВС, сформированных в среде ДМСО при -21.6°C , от концентрации мочевины после замены ДМСО на воду.

Особенности морфологии криогелей ПВС, сформированных в водной и в органической средах.

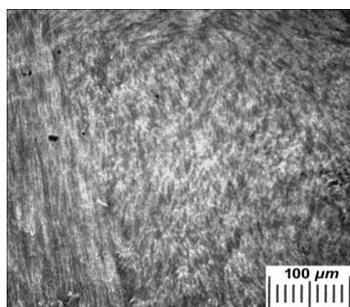
На рисунках 4 и 5 приведены микрофотографии тонких срезов криогелей ПВС, эквиполноцентрированных в отношении полимера и сформированных в водной и органических средах как без добавления мочевины, так и в ее присутствии. Концентрация мочевины составляла 0.1 или 0.3 моль/л для водных растворов поливинилового спирта, либо 1 и 3 моль/л для раствора ПВС в диметилсульфоксиде.

Микрофотографии тонких срезов, выполненных перпендикулярно градиенту теплопередачи при замораживании образцов, показывают картину чередования темных

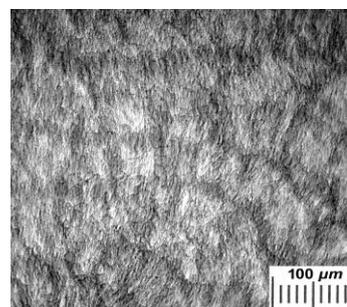
(гелевая фаза, окрашенная Конго красным) и светлых (макропоры) элементов структуры различной формы и размера.



Криогель ПВС без добавок

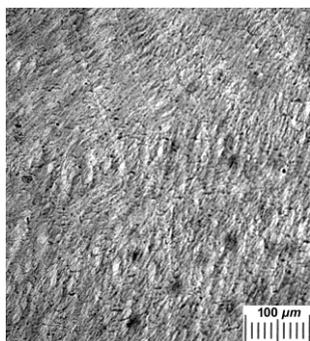


*Криогель ПВС с мочевиной
0.1 моль/л*

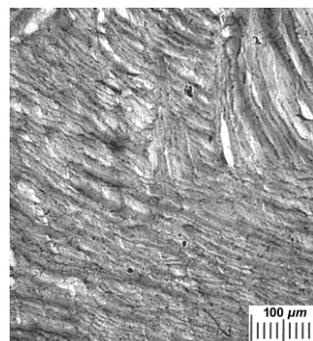


*Криогель ПВС с мочевиной
0.3 моль/л*

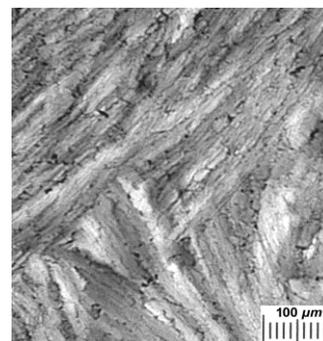
Рис.5 Микрофотографии криогелей ПВС, сформированных в водной среде.



Криогель ПВС без добавок



*Криогель ПВС с мочевиной 1
моль/л*



*Криогель ПВС с мочевиной 3
моль/л*

Рис.6 Микрофотографии криогелей ПВС, сформированных в органической среде.

Таким образом, также сильное влияние диметилсульфоксида в присутствии мочевины на свойства полученных криогелей ПВС можно объяснить водородным связыванием между молекулами мочевины и диметилсульфоксида, что делает последний термодинамически более плохим растворителем для поливинилового спирта.

Исследование влияния природы растворителя на физико-химические характеристики криогелей ПВС, формируемых из растворов полимера в ДМСО с добавками мочевины различной концентрации, показало, что образуются гетерофазные криогели, имеющие более высокие значения жесткости и теплостойкости, чем криогели состава ДМСО–вода. Поскольку в настоящее время различные КГПВС находят достаточно широкое применение, в первую очередь как материалы биотехнологического и биомедицинского назначения, обнаруженные особенности свойств криогелей ПВС, формируемых в органической среде, могут служить основой для разработки подобных гелевых материалов, но с новыми полезными для практики характеристиками.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лозинский В.И.. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии – 1998 – том 67 - №7 – С. 649-650.

- Hassan C.N., Peppas N.A.. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods // *Adv. Polym. Sci.* – 2000. - V.153. - P.37-65
- Horii F., Masuda K., Kaji H..CP/MAS 13C NMR spectra of frozen solutions of poly(vinyl alcohol) with different tacticities// *Macromolecules* – 1997- V 30. - №8. –P 2519-2520.
- Trieu H. Qutubuddin S. Poly(vinyl alcohol) hydrogels: effects of processing parameters on structure and properties.//*Polymer.* – 1995. - V. 36. – P. 2531-2539.
- O.Yu. Kolosova, I.N. Kurochkin, I.I. Kurochkin, V.I. Lozinsky. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions. // *Europ. Polym. J.* – 2018 – V. 102 – P. 169-177.
- В.И. Лозинский, Н.Г. Сахно, Л.Г. Дамшкalin, И.В. Бакеева, В.П. Зубов, И.Н. Курочкин, И.И. Курочкин. // *Коллоид. Журн.* – 2011 – Т. 73. - №2. – С. 225-234.
- В.И. Лозинский, И.М. Леонова, Р.В. Иванов, И.В. Бакеева. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 46. Физико-химические свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных из растворов полимеров в смесях диметилсульфоксида с низкомолекулярными спиртами. // *Коллоид. Журн.* – 2017 – Т. 79. - №6. – С. 756-765.

**СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА
БИСЦИАНИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ
SPECTRAL-KINETIC CHARACTERISTICS OF THE COMPLEX BISCYANINE DYE
WITH SERUM ALBUMIN**

Костюков А.А.¹, Местергази М.Г.^{1,2}, Шмыкова А.М.², Кривелева А.С.²,
Подругина Т.А.², Радченко Е.В.², Палюлин В.А.², Кузьмин В.А.¹
Kostyukov A.A., Mestergazi M.G., Shykova A.M., Kriveleva A.S.,
Podrugina T.A., Radchenko E.V., Palyulin V.A., Kuzmin V.A.

¹ Россия, Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, aak@sky.chph.ras.ru

² Россия, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова.

Цианиновые красители являются перспективными флуоресцентными метками для биологического и медицинского применения благодаря высокой молярной экстинкции, высоким квантовым выходам флуоресценции и сродству к биомолекулам [1]. Содержащие две хромофорные системы в структуре молекулы бисцианиновые красители сочетают в себе поглощение и флуоресценцию в ближней ИК-области со стабильностью триметиновых красителей видимого диапазона. Основным фактором, определяющим возможность применения соединения для медицинской флуоресцентной визуализации является способность по вхождению в клетки патологического процесса. В настоящей работе изучены оптические спектрально-кинетические свойства красителя (структура представлена на схеме 1), представляющего собой пара-метилпиридиновый фрагмент, связанный поливиниловыми фрагментами с двумя бензоиндолиновыми.

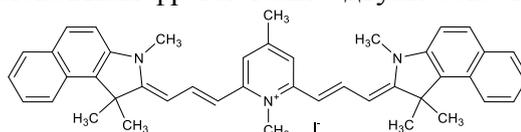


Рис.1 Структура БЦК.

Методом импульсного фотолиза установлена константа скорости деградации образующихся под действием красного света интермедиатов. При помощи времяразрешенной флуориметрии показано что при изменении концентрации белка, происходит изменение

состава комплекса краситель-белок, смещение полосы флуоресценции в ближний ИК-диапазона. Полученные данные коррелируют с результатами полужесткого докинга связывания и молекулярной динамики перестройки комплекса краситель-белок. Методом стационарной абсорбционной спектроскопии была определена константа связывания красителя, установлен стехиометрический состав комплекса, а также показано существование нескольких их видов. Измерением внутриклеточного накопления красителя было показано, что исследуемое соединение эффективно входит в раковые клетки НСТ116 и накапливается в них.

«Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и технологии» ИБХФ РАН» при поддержке гранта РФФИ, проект 18-33-01112.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Проскурнина М.В., Подругина Т.А., Кузьмин В.А., Некипелова Т.Д., Зефилов Н.С. Флуорофоры с индолениновым скаффолдом и их применение в биомедицинских целях. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2016.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОЛИГОМЕРОВ ХИТОЗАНА В ВОДЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ THE STUDY OF THE CONFORMATIONAL PROPERTIES OF CHITOSAN OLIGOMERS IN WATER BY QUANTUM CHEMICAL METHODS

Крапивин В.Б.^{1,2}, Лужков В.В.^{1,2}

Krapivin V.B., Luzhkov V.V.

¹ Россия, Московская обл., г. Черноголовка, пр. акад. Семёнова, 1, ИПХФ РАН, 142432,
vbl@icp.ac.ru

² Россия, Москва, ГСП-1, МГУ, ФФФХИ, krapivin-vb@mail.ru

Хитозан представляет собой полисахарид, состоящий из звеньев D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидной связью. Хитозаны с различной молекулярной массой и степенью ацилирования получают щелочным гидролизом хитина, добываемого из раковин ракообразных и мицелия грибов. Наличие свободных аминогрупп дает широкие возможности для модификации хитозана, а возможность их протонирования обеспечивает растворимость полисахарида в подкисленных водных растворах. Таким образом, хитозан является природным нетоксичным биополимером, обладающим полезными физико-химическими и биологическими свойствами, среди которых биосовместимость с клетками человека, регенерация поврежденных тканей, усиление иммунитета, способность поглощать свободные радикалы, антимикробная активность. Хитозан широко используется как средство доставки лекарств и средств диагностики при онкологических заболеваниях [1].

В водном растворе хитозан может иметь структуру жесткого стержня или полужесткой пружины. На конформацию макромолекул полисахарида оказывает влияние степень ацилирования, pH раствора, наличие посторонних ионов. От конформационного состояния макромолекул зависит активность присоединенных функциональных групп, включая стабильные нитроксильные радикалы [2]. Последние используют для модификации хитозана при создании перспективных средств доставки лекарств. В данной работе изучена конформационная подвижность хитозана в водном растворе на примере олигосахаридов, содержащих 2 – 4 звена β -D-глюкозамина и один нитроксильный радикал.

Конформация основной цепи полисахарида определяется двугранными углами $\varphi(C_2-C_1-O_1-C_4')$ и $\psi(C_1-O_1-C_4'-C_3')$, а угол $\chi(O_5-C_5-C_6-O_6)$, определяет ориентацию атома O_6 (рис. 1.). Возможны три ориентации O_6 : гош-гош ($\chi \approx -60^\circ$), гош-транс ($\chi \approx 60^\circ$) и транс-гош ($\chi \approx 180^\circ$).

Как и для многих полисахаридов, в структуре хитозана присутствует внутримолекулярная водородная связь $O_3'-H \cdots O_5$, в которой водород при атоме O_3' ориентирован в сторону O_5 .

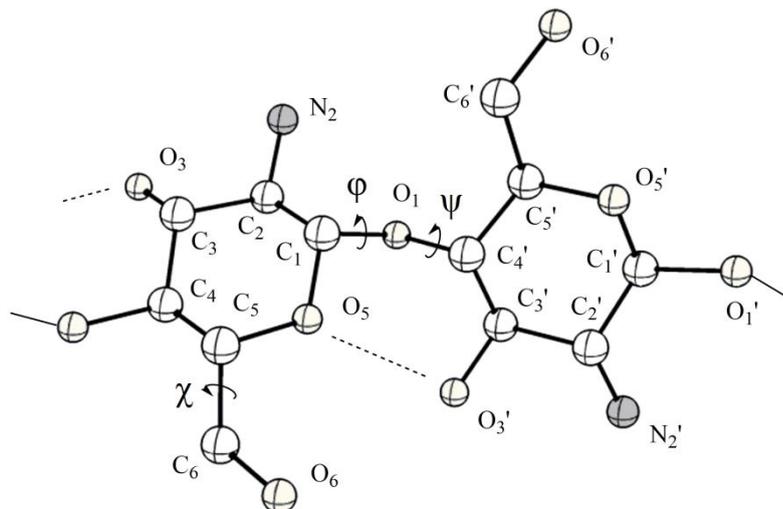


Рис.1 Химическая структура хитозана.

Рентгеноструктурные исследования кристаллического гидратированного хитозана показали, что значения углов ϕ и ψ соответствуют линейной геометрии макромолекулы, а угол $\chi \approx 60^\circ$ [3]. В настоящей работе установлены возможные конформации основной цепи хитозана в водном растворе, а также прослежено влияние протонированных аминогрупп на молекулярную структуру полисахарида. Расчеты проводились методами квантовой химии с использованием континуумной модели растворителя. Получены профили потенциальной энергии и найдены локальные и глобальные минимумы на поверхности свободной энергии для непротонированной и протонированной формы олигосахаридов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. R. Jayakumar, M. Prabakaran, R.A. Muzzarelli, Eds., *Advances in Polymer Science Vol. 244, Chitosan for Biomaterials II*, Springer, Heidelberg, 2011, p. 236.
2. V.B. Krapivin, V.D. Sen', V.B. Luzhkov, Quantum chemical calculations of the one-electron oxidation potential of nitroxide spin labels in biologically active compounds // *Chem. Phys.*, 2019, vol. 522, pp. 214-219.
3. Okuyama K., Noguchi K., Miyazawa T., Yui T., Ogawa K., Molecular and crystal structure of hydrated chitosan // *Macromolecules*, 1997, vol. 30, pp. 5849-5855.

БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ «МАГНИЙ – ГИДРОКСИАПАТИТ», ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

BIORESORBABLE COMPOSITION MATERIALS "MAGNY - HYDROXYAPATIT" OBTAINED BY THE METHOD OF SPARK PLASMA SINTERING

Крохичева П.А, Гольдберг М.А., Байкин А.С., Ашмарин А.А.

Krokhicheva P.A., Goldberg M.A., Baikin A.S., Ashmarin A.A.

Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334,
polinariakroh@gmail.com

Возможность замены стандартных имплантатов костной ткани на биорезорбируемые является актуальной задачей биоматериаловедения. Уровень осложнений после

использования металлических имплантатов создаёт потребность в новой технологии, главным преимуществом которой является исключение проведения повторной операции. Целью данной работы является получение композита с заданной структурой и механическими свойствами, максимально приближенными к свойствам костной ткани, на основе магния и гидроксиапатита (ГА).

Спекание композита «Mg-ГА» проводилось методом электроискрового спекания в атмосфере инертного газа на установке LABOX-152VHD.

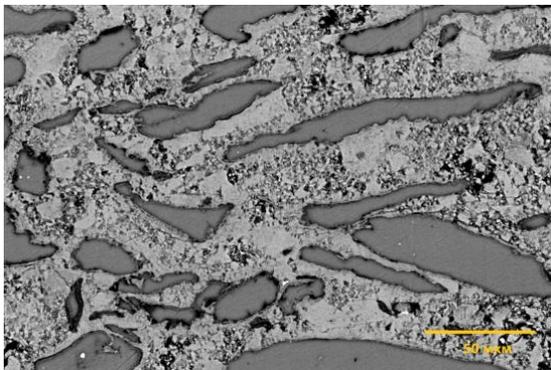


Рис.1 Микрофотография образца композита «Mg-ГА», полученного электроискровым методом спекания.

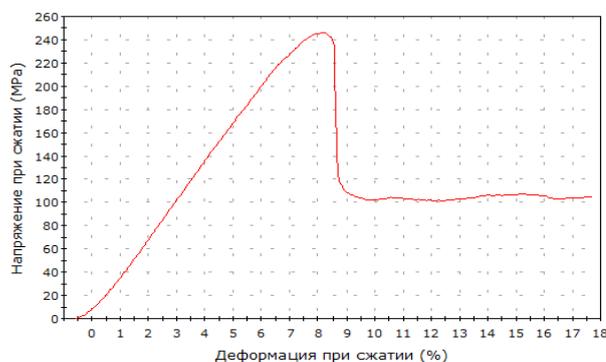


Рис.2 Кривая деформации образца композита «Mg-ГА» на сжатие.

Открытая пористость образца после спекания составила 16-18%, для компактной костной ткани пористость составляет 13-18%. Были проведены прочностные испытания образцов композита «Mg-ГА» на сжатие, среднее значение прочности составило- 200-240МПа, что близко к средним величинам прочности кортикальной бедренной кости человека - 100-190МПа.

На рисунке 3 представлены результаты исследования фазового состава материала, показано сохранение ГА и металлического магния, после спекания, а также формирование до 10% MgO .

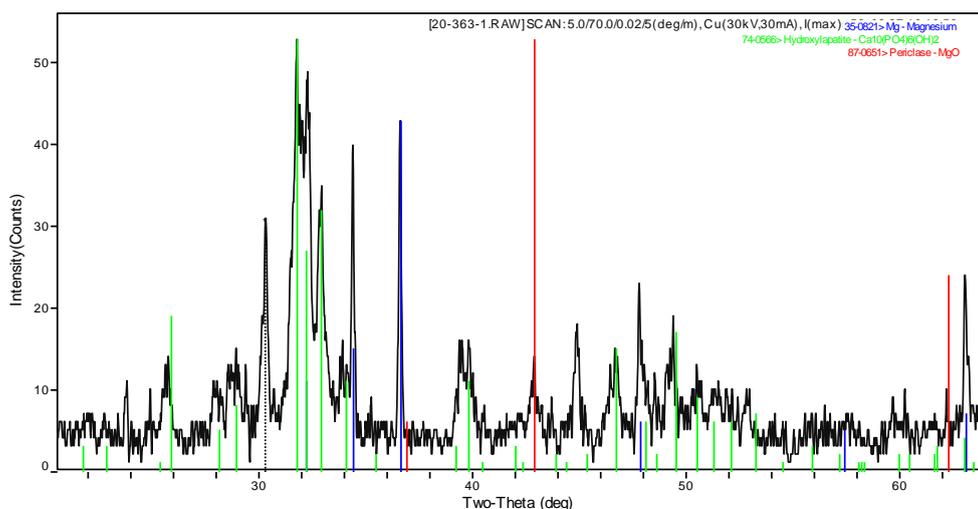


Рис.3 Дифрактограмма композита «Mg-ГА» после спекания в установке LABOX-152VHD.

Согласно результатам проведенного микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе Jeol JSM, можно видеть, что данный композит представлен двумя фазами, крупные зерна представляют собой частицы магния-равномерно расположенные в керамической матрице, которая состоит из таких элементов, как фосфор, кальций и кислород.

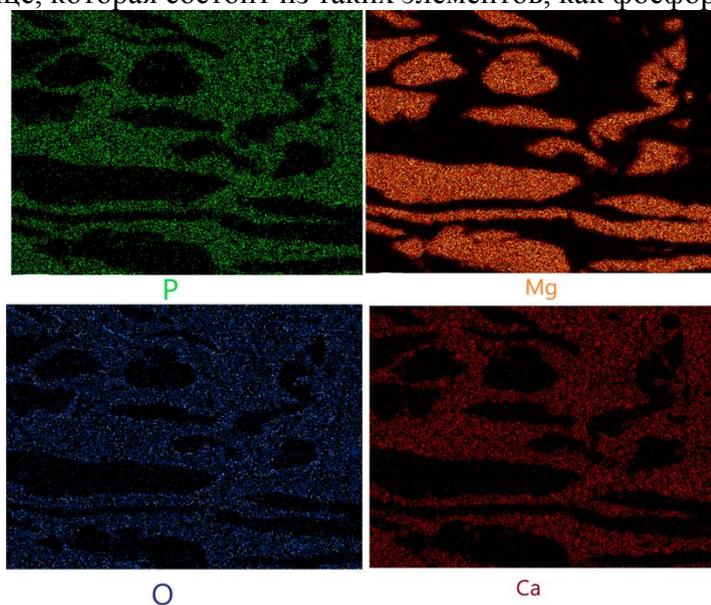


Рис.4 Карта содержания химических элементов участка композита «Mg-ГА».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-20170.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ferguson J., Diefenbeck M., McNally M. Ceramic Biocomposites as Biodegradable .AntibioticCarriers in the Treatment of Bone Infections //J Bone Joint Infect. – 2017. – Т. 2. – №. 1. – С. 38-51.
2. Brar, Harpreet S., et al. "Magnesium as a biodegradable and bioabsorbable material for medical implants." *Jom*, 2009, 61.9: 31-34

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ И ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТАМИ

STRUCTURE AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NATURAL COLLAGEN-CONTAINING MATERIALS MODIFIED ORTOPHONIC AND HYALURONIC ACIDS

Гайдаш А.А.¹, Крутько В.К.¹, Мусская О.Н.¹, Кулак А.И.¹, Скроцкая К.В.², Будейко Н.Л.¹, Сычева О.А.¹, Кульбицкая Л.В.¹, Кульчицкий В.А.³

Gaidash A.A., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Kulak A.I., Skrotskaya K.V., Budeyko N.L., Sycheva O.A., Kulbitskaya L.V., Kulchitsky V.A.³

¹ Беларусь, ИОНХ НАН Беларуси, tsuber@igic.bas-net.by

² Беларусь, НИИ физико-химических проблем БГУ, Katarinaskr@gmail.com

³ Беларусь, Институт физиологии НАН Беларуси, vladi@fizio.bas-net.by

Природные коллагенсодержащие материалы являются традиционной основой имплантатов, предназначенных для реконструктивной медицины [1, 2]. Одним из технологических трендов является модифицирование коллагенсодержащих материалов с помощью химических сшивающих агентов, включая ортокремниевую кислоту. Этот агент в составе «болотной» воды известен своими дубящими свойствами еще со времен Древнего Рима. Механизм дубящего действия кремниевых кислот состоит в образовании молекулярных O–Si–O сшивков. Однако, широкого распространения кремнекислотное дубление не получило из-за относительной «мягкости» и неустойчивости механических свойств получаемого материала. В то же время углубленное исследование сшивающего действия кремниевой кислоты, по нашему мнению, имеет смысл для поиска новых, клинически важных свойств коллагенсодержащих материалов, модифицированных в комбинации с другими химическими факторами. Цель работы – установление структурных и физико-химических свойств природных коллагенсодержащих материалов, модифицированных ортокремневой кислотой в комбинации с гиалуроновой кислотой (гиалуронатом).

Соединительнотканнные оболочки сухожилий (перитеноны) извлекали из хвостового отдела позвоночника у 6 самцов клинически здоровых белых лабораторных крыс. Протоколы экспериментов, включая способы эвтаназии, согласованы этическим комитетом Института физиологии НАН Беларуси. Образцы перитенонов освобождали от прилежащих коллагеновых пучков 3–4 порядков и обрабатывали ортокремниевой и гиалуроновой кислотами. В качестве исходных реагентов использовали диоксид кремния марки (ч.д.а.) и стабилизированный в 0,5% маннитоле раствор гиалуроновой кислоты («Гилартен», 2% натрия гиалуронат 40 мг/2,0 мл). Водную суспензию 3% ортокремниевой кислоты получали в среде с начальным значением pH=2, затем суспензию центрифугировали, полученный супернатат подщелачивали до pH=7 и инкубировали в нем образцы перитенонов в течение 60 мин при температуре 38–40°C. После этого в среду добавляли 1% гиалуронат и продолжали инкубацию в течение 60 мин при температуре 40°C. Изученные образцы перитенонов разделены на 4 группы: 1) нативные (контроль), 2) модифицированные ортокремниевой кислотой, 3) модифицированные гиалуроновой кислотой, 4) модифицированные последовательно ортокремниевой и гиалуроновой кислотами в вышеуказанной последовательности.

Для сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцы перитенонов фиксировали в 3% глутаровом альдегиде с последующей дегидратацией этанолом, высушиванием и напылением золотом. Сканирующую электронную микроскопию проводили на микроскопе LEO 1420 (Carl Zeiss, Germany). Фазовый состав влажных образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ADVANCE D8 (Bruker, Germany) при $d_{CuK\alpha}=1,5405 \text{ \AA}$. Дифференциально-термический анализ образцов проводили на синхронном термическом анализаторе STA 409 PC 4 N LUXX (NETZSCH, Germany) с вертикальной загрузкой образцов в динамической воздушной атмосфере при скорости потока воздуха 50 мл/мин. ИК-спектры (ИКС) записывали на ИК-Фурье микроскопе Hyperion (Bruker, Germany) с использованием 15-кратного объектива с морфологическим контролем точек съемки спектров.

По данным СЭМ структурными особенностями перитенонов 1-й группы (контроль) являются зернистость поверхности коллагеновых фибрилл, обусловленная матричными пузырьками, высокая степень компактности коллагеновых пучков всех структурных порядков. Интерстициальные каналы представлены узкими щелями (3–5 мкм). Лимфоциты и отростчатые клетки (фибробласты, тендиноциты) располагаются в более широких интерстициальных щелях преимущественно в маргинальных слоях, контактирующих с телами позвонков и подлежащими коллагеновыми пучками. Структура инкубационной среды, состоящей из кремниевой и гиалуроновой кислот, образована мицеллоподобными сферическими структурами диаметром 300–700 нм, в центре которых расположены

относительно плотные частицы, содержащие по данным локального элементного анализа кремний (рис 1 а). В одной мицелле находится по 2–3 частицы диоксида кремния, которые погружены в жидкую фазу, окружающую их по периферии. Это позволяет признать их обратными мицеллами с наружной гидратной оболочкой. Мицеллы склонны к образованию полиморфных достаточно крупных агрегатов.

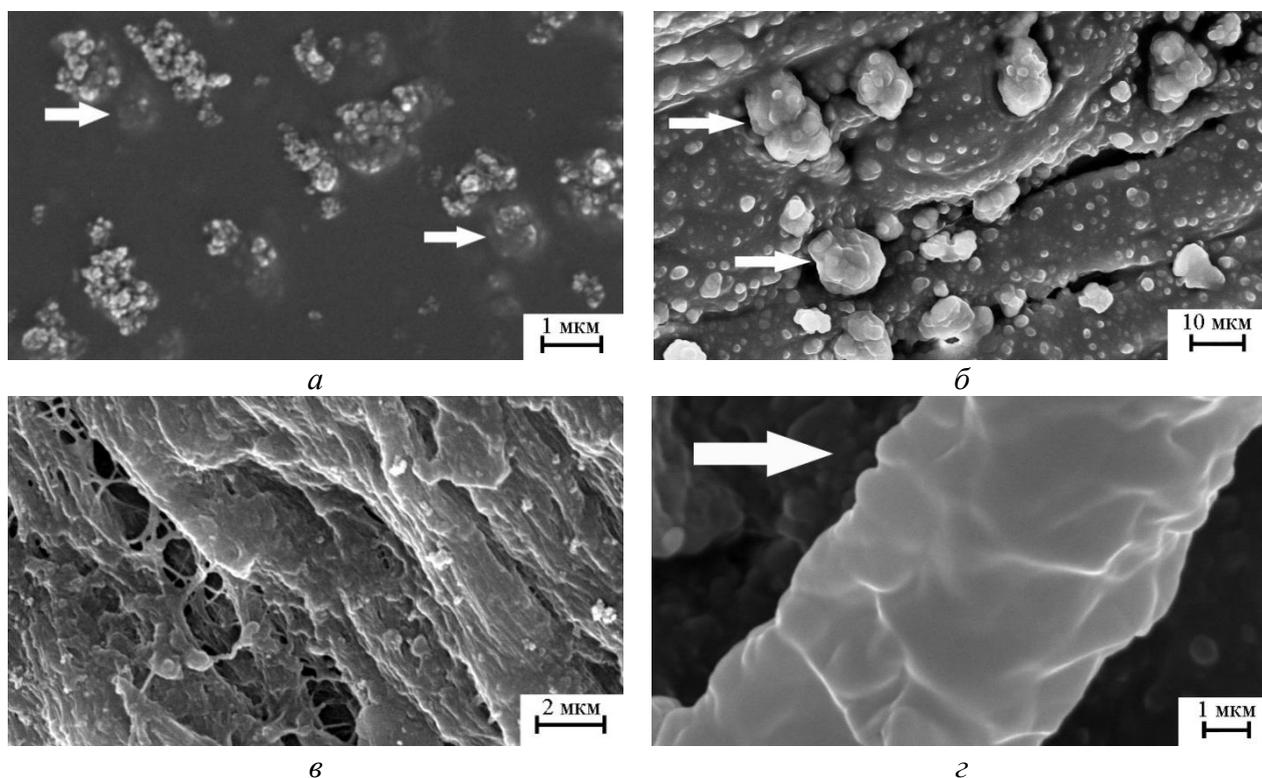


Рис.1 СЭМ изображения мицеллы в инкубационной среде (а) и перитенонов, модифицированных ортокремниевой и гиалуроновой кислотами: б – мицеллы на поверхности коллагеновых волокон, в – расширение межфибриллярных пространств и раскрытием пор интерстициальных мембран, г – коллагеновый шнур с гладкой поверхностью.

В перитенонах 4-ой группы, модифицированных раствором ортокремниевой и гиалуроновой кислот, на поверхности коллагеновых фибрилл выявлены мицеллоподобные структуры морфологически схожие с выше описанными (рис. 1 а, б). Мицеллы образуют цепочечные структуры из 3–5 звеньев, соединенных тонкими (толщиной до 5 нм) связующими перемычками. В большом количестве мицеллы выявляются и в толще межучточного вещества. Здесь мицеллы преимущественно разрозненны, хотя и склонны к слиянию с образованием полиморфных агрегатов, состоящих из 2–3 мицелл. Межфибриллярные пространства расширены, отмечается чрезмерное раскрытие пор интерстициальных мембран (рис. 1 в). В целом межучточное вещество перитенонов подвергается трансформации, придающей интерстицию гляцеватый, местами матовый и полупрозрачный вид (рис. 1 г). В межучточное вещество погружены коллагеновые волокна, проявляющие когезионные взаимодействия с агрегацией коллагеновых волокон 1 и 2 порядка. Выявляются также и адгезионные взаимодействия в виде плотного окутывания первичных коллагеновых фибрилл межучточным веществом, а также в виде полиморфных стягивающих структур, дезорганизирующих коллагеновый каркас.

По данным РФА в перитенонах 2-й группы, модифицированных только кремниевой кислотой, наблюдается значимый сдвиг мод гало в широкоугловую область с 24° до 28° . Аналогичный сдвиг наблюдается и в перитенонах 3-й группы, модифицированных

гиалуроновой кислотой. Однако, в этой группе гало сдвинуто в малоугловую область до 26° . Сдвиги гало в широкоугловую область можно связать с увеличением пространства между волокнами вследствие набухания при введении ортокремниевой кислоты. Обработка гиалуроновой кислотой приводит к некоторому нивелированию этого эффекта (рис. 2). В перитенонах 4-й группы, обработанных последовательно ортокремниевой и гиалуроновой кислотами, также наблюдается сдвиг гало в широкоугловую область, что свидетельствует о разупорядочивании межволоконного расстояния. Однако этот эффект в 4-й группе выражен слабее, чем во 2-й и 3-й группах, и, соответственно, положение моды гало в 4-й группе оказывается ближе к значениям для образцов контрольной группы (рис. 2). Таким образом, при совместном присутствии ортокремниевая и гиалуроновая кислоты действуют как умеренные антагонисты.

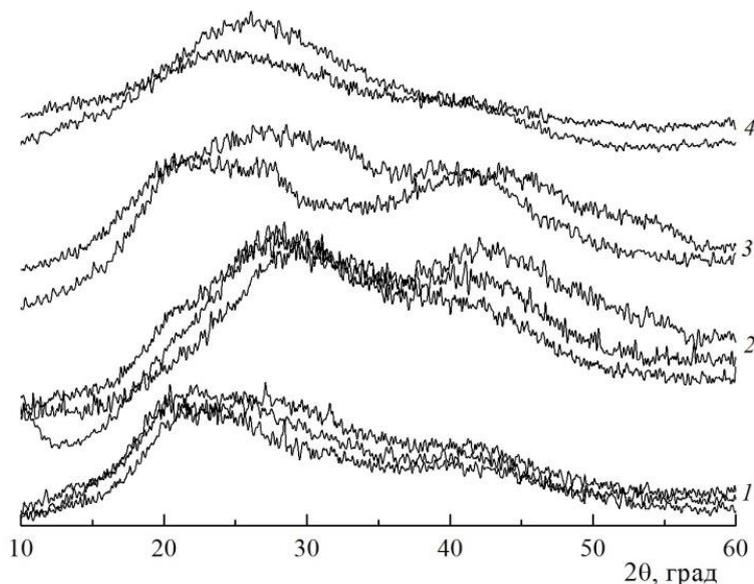


Рис.2 Диффрактограммы перитенонов исходных (1) и модифицированных: 2 – ортокремниевой кислотой, 3 – гиалуроновой кислотой, 4 – совместно ортокремниевой и гиалуроновой кислотами.

По данным термического анализа во перитенонах 2–4 групп содержится повышенное количество воды. В перитенонах 2-й группы наблюдается ускорение потери массы воды при кипении (44%, в контроле 29%), что свидетельствует об увеличении подвижности воды под действием кремниевой кислоты. Одновременно снижаются температуры экзоэффектов, обусловленных разложением органической фазы, до 534°C (в 1-й группе 564°C). В образцах, модифицированных гиалуроновой кислотой, скорость изменения массы кипящей воды статистически не отличается от контрольных значений и варьирует в пределах 30%. В перитенонах 3-й группы также регистрируется снижение температуры экзоэффектов, обусловленных разложением органической фазы (рис. 3). В перитенонах 4-й группы, последовательно обработанных ортокремниевой и гиалуроновой кислотами, наблюдается наибольшее в сравнении с предыдущими группа ускорение потери массы кипящей воды, достигая 50%. Одновременно здесь наиболее выражен и низкотемпературный сдвиг экзоэффектов разложения органической фазы (до 508°C). Выше приведенные результаты термического анализа, прежде всего, факт ускорения потери массы кипящей воды, свидетельствует об увеличении ее подвижности и ослаблении пристеночных эффектов, обусловленных резким расширением мезопор межучасточного вещества и гидрофобизацией поверхности коллагеновых пучков. В свою очередь гидрофобизация обусловлена «расправляющим» и «разглаживающим» эффектами гиалуроновой кислоты. В результате

этого эффекта текстура поверхности пучков становится менее смачиваемой и вода из пор с такими стенками легче «проскальзывает». В целом эти данные можно интерпретировать как результат разупорядочивания упаковки коллагеновых волокон при совместном действии ортокремниевой и гиалуроновой кислот.

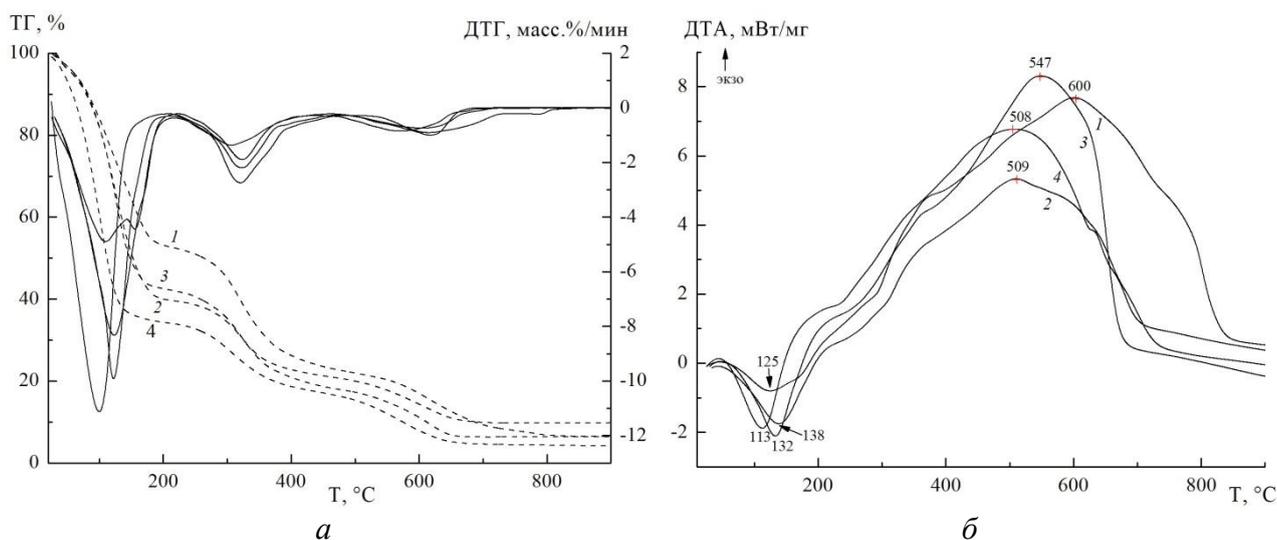


Рис.3 ТГ, ДТГ (а) и ДТА (б) кривые перитенонов исходных (1) и модифицированных: 2 – ортокремниевой кислотой, 3 – гиалуроновой кислотой, 4 – совместно ортокремниевой и гиалуроновой кислотами.

По данным ИКС (рис. 4) в образцах перитенонов, модифицированных ортокремниевой кислотой, мода валентных колебаний воды смещена к 3617 см^{-1} , в образцах перитенонов, модифицированных гиалуроновой кислотой – к 3643 см^{-1} , а в образцах, подвергнутых последовательной обработке ортокремниевой и гиалуроновой кислотами – вплоть до 3705 см^{-1} . В контроле мода валентных колебаний воды находится при 3563 см^{-1} .

Различия в положении полос валентных колебаний воды относительно контрольных значений между 2-й, 3-й и 4-й группами составляет 54, 80 и 142 см^{-1} , соответственно, что позволяет признать данные сдвиги значимыми. Предположительно эти высокочастотные сдвиги можно связать с частичной декластеризацией воды. При этом усиливаются обертоновые колебания воды, главным образом высокочастотные в диапазоне $6000\text{--}7200\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

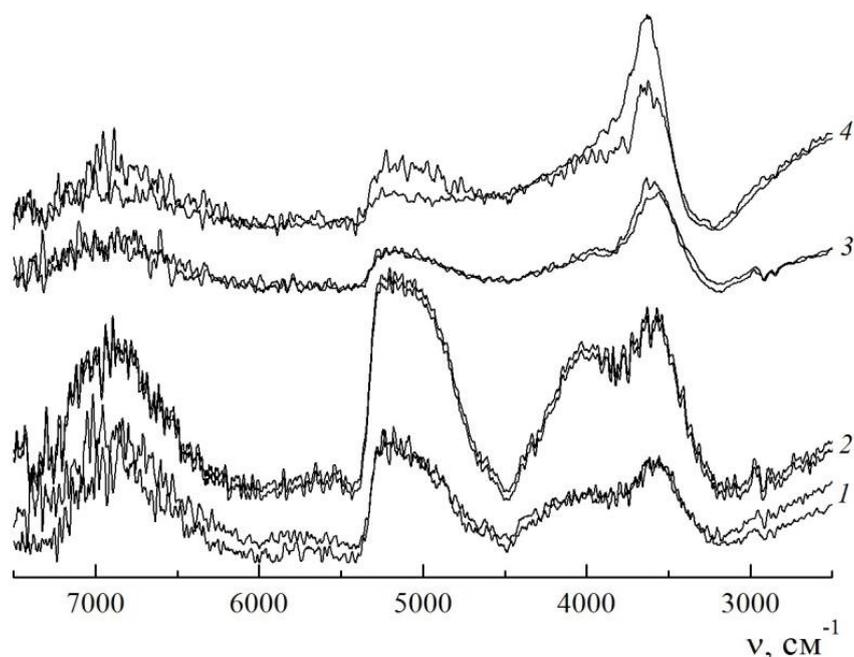


Рис.4 ИК-спектры перитенонов исходных (1) и модифицированных: 2 – ортокремниевой кислотой, 3 – гиалуроновой кислотой, 4 – совместно ортокремниевой и гиалуроновой кислотами.

В результате можно заключить, что ортокремниевая и гиалуроновая кислоты, действующие отдельно или совместно на коллагеновый каркас перитенонов, индуцируют дезорганизацию каркаса, увеличение межволоконных расстояний в фибриллярных пакетах и широкопористую трансформацию межточечного вещества. Указанные эффекты неизбежно повышают эластичность перитенонов и активируют интерстициальные гидродинамические потоки. Это открывает новые перспективы при разработке коллагенсодержащих биоматериалов и имплантатов на их основе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гайдаш А.А., Кулак А.И., Дроздовский К.В., Казбанов В.В., Крутько В.К., Мусская О.Н., Линник Ю.И., Скроцкая К.В. Структурные и физико-химические преобразования перикардальных имплантатов, модифицированных эпоксидной смолой // Доклады НАН Беларуси, 2018, том 62. № 6. 703-711.
2. Гайдаш А.А., Дроздовский К.В., Мельникова Г.Б., Кузнецова Т.А., Чижик С.А., Крутько В.К., Кулак А.И., Линник Ю.И., Скроцкая К.В., Казбанов В.В., Гуринович Т.А., Канунникова А.Р. Сканирующая зондовая микроскопия перикардов, модифицированных диглицидиловым эфиром этиленгликоля // Новости медико-биологических наук, 2018, том. 18. № 2. С. 96-106.

ИСКУССТВЕННЫЕ МЫШЦЫ, ПОСТРОЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ПАМЯТИ ФОРМЫ В СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ARTIFICIAL MUSCLE BASED ON UHMWPE WITH SHAPE MEMORY EFFECT

Ларин И.И., Максимкин А.В., Калошкин С.Д.
Larin I.I., Maksimkin A.V., Kaloshkin S.D.
Россия, НИТУ «МИСЦ», elijah-larin@yandex.ru

В настоящее время разработка систем, позволяющих обеспечить прецизионные механизмы движения, является актуальной проблемой. Искусственные мышцы представляют собой механизмы, выполняющие контролируемые ритмичные сокращения под управлением устройства. Для изготовления искусственных мышц используются различные материалы, такие как углеродные нанотрубки, металлические сплавы, полимеры с эффектом памяти формы. В настоящее время высокоэффективные искусственные мышцы были успешно получены, но главный их недостаток – высокая себестоимость. В свою очередь искусственные мышцы имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными приводами, такими как компактность, высокий КПД, плавность хода и могут найти применения в различных областях промышленности, робототехники. В отличие от металлических сплавов, они не подвержены факторам, влияющим на контроль движения и обладают широким спектром способов активации, таких как тепло, электрический ток, химическая реакция. Практически идеальным устройством, удовлетворяющим все указанные требования, являются искусственные мышцы из СВМПЭ.

Особый интерес для создания материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ) вызывают материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), которые обладают уникальными функциональными свойствами СВМПЭ имеет ярко выраженный односторонний эффект памяти формы с высокими реактивными напряжениями, который мы использовали в качестве основного принципа при создании спиралевидных искусственных мышц.

Процесс получения нити из реакторного порошка СВМПЭ по методу гель-технологии основан на использовании полуразбавленных растворов. Растворение реакторных порошков СВМПЭ приводит к снижению плотности перепутывания макромолекул, что обеспечивает формирование в геле, полученном при охлаждении полуразбавленного раствора. Строение гелей и ксерогелей зависит не только от концентрации СВМПЭ в исходном растворе, но и от молекулярной массы используемого полимера, вида растворителя, каталитической предыстории реакторного порошка. В данной работе использовался СВМПЭ марки GUR 4120 с молекулярной массой $M = 5 \cdot 10^6$ г/моль. Получение гель-нити начинается с подготовки смеси полимера с п-Ксилолом, в соотношении 2,5 мл растворителя к 1 г. СВМПЭ с целью понижения вязкости полимера. При этом раствор полимера подвергался равномерному перемешиванию при помощи мешалки якорного типа для равномерного распределения растворителя. Использование данного оборудования обусловлено необходимостью равномерного набухания СВМПЭ. Полученный пластификат подвергался экструзии при температуре $T = 147$ °С.

В данной работе были получены волокна, которые подвергались одноосной ориентации в силиконовом масле при различных температурах для достижения максимальной степени вытяжки (λ).

При увеличении степени вытяжки (до $\lambda < 12$) увеличиваются реактивные напряжения, понижается энтропия системы вследствие перевода надмолекулярных образований в упорядоченное состояние. С увеличением температуры увеличиваются и реактивные напряжения [1], проявляемые нитью, достигая своих максимальных значений при $T = 120$ °С с последующим падением (Рис.1). Реактивные напряжения являются основным свойством при создании высокоэффективных искусственных мышц. Реактивные напряжения волокон исследовались при помощи метода ДМА. Серия экспериментов показала, что для достижения максимального значения реактивных напряжений, наиболее оптимальной температурой ориентации является $T = 100$ °С. Это объясняется тем, что чем ниже температура ориентационной деформации нити, тем ниже скорость теплового движения макромолекул, и тем ниже вероятность их проскальзывания.

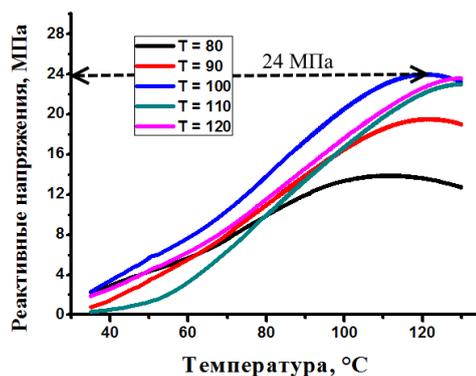


Рис.1 Изменение реактивных напряжений в зависимости от температуры ориентации.

Процесс закручивания ориентированных волокон осуществляется путем фиксации одного из концов волокна с приложением постоянного напряжения в 10 МПа. При этом оба конца закрученного волокна были зафиксированы для предотвращения вращения, но свободны в движении по оси деформации. Отжиг закрученных в спираль волокон осуществлялся путем погружения в силиконовое масло при температуре $T=147\text{ }^{\circ}\text{C}$ с целью стабилизации формы мышцы. После охлаждения закрученного волокна ниже T_m искусственные мышцы сохраняли свою форму без нагрузки при комнатной температуре.

Для искусственных мышц измерения проводились при постоянном напряжении в 1 МПа. Результаты ДМА показали, что искусственные мышцы, основанные на спиральных волокнах СВМПЭ, проявляли способность к сокращению на величину 87% вследствие энтропийной упругости, что в свою очередь является рекордным показателем по сравнению с аналогичными устройствами подобного типа (Рис.2).

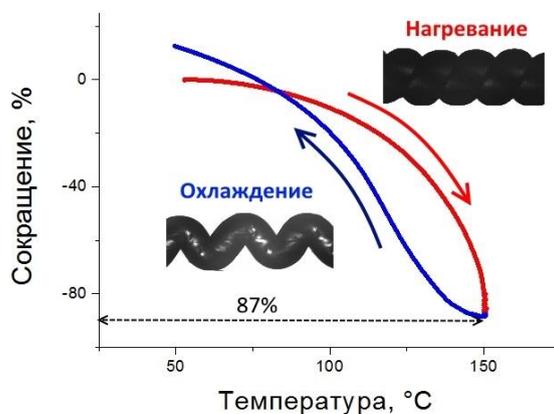


Рис.2 Зависимость степени обратимой деформации искусственных мышц от температуры.

С помощью метода ДСК определялась температура плавления волокон СВМПЭ и установление взаимосвязи функциональных свойств со структурными особенностями СВМПЭ. (Табл.1). В таблице представлены значение температур плавления СВМПЭ в зависимости от степени кристалличности. Степень кристалличности образцов рассчитывали по отношению измеренной теплоты плавления ΔH к теплоте плавления равновесного совершенного кристалла ПЭ $\Delta H_0=293\text{ Дж/г}$. Ксерогель – полученное после экструзии волокно, из которого удален растворитель. В сравнении с исходным ксерогель-волокном у образцов,

полученных при различной температуре ориентационной деформации, происходит падение кристалличности вследствие разрушения исходной кристаллической структуры в процессе ориентирования.

Таблица 1. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии

Образец/данные	T_n , °C	T_k , °C	T_m , °C	ΔH , Дж/г	Степень кристалличности, %
Ксерогель	125,5	138,4	134,5	208,2	71
Ориентированное при $T=80$ °C	129,9	142,5	138,7	160,8	54
Ориентированное при $T=90$ °C	130,8	139,7	136,8	181,3	62
Ориентированное при $T=100$ °C	130,4	139,7	136,6	184,1	63
Ориентированное при $T=110$ °C	129,9	139,5	135,7	195,7	66
Ориентированное при $T=120$ °C	131,5	140,8	137,5	201,7	67

Оценка плотности физических зацеплений в области высокоэластичного плато производилось с целью определения вклада физических узлов макромолекул в ЭПФ при помощи ДМА. Переплетения между макромолекулами являются ограничивающим фактором перехода СВМПЭ в текучее состояние. Плавление можно рассматривать как фазовый переход, в котором упорядоченная структура становится беспорядочной и основной вклад в ЭПФ вносят лишь физические переплетения между макромолекулами (Рис.3).

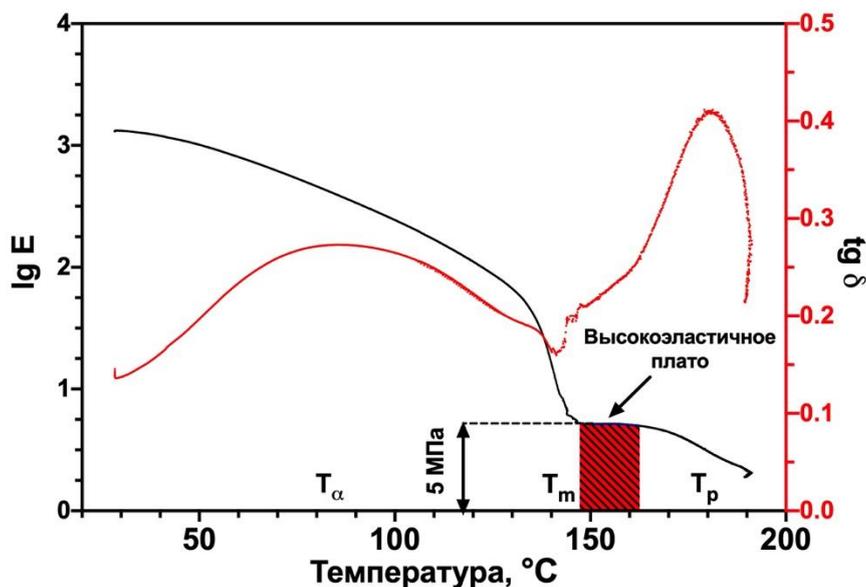


Рис.3 Зависимость комплексного модуля от температуры.

Результаты ДМА подтверждают механизм поведения СВМПЭ как аморфно-кристаллического полимера [2]. Комплексный модуль в абсолютных единицах ($\log E$) включает в себя модуль упругости (E') и модуль механических потерь (E''). В области высокоэластичного плато E'' стремится к нулю вследствие плавления кристаллической составляющей материала. При сохранении только физических переплетений между макромолекулами, можно определить плотность физических зацеплений и сопоставить полученные значения с абсолютными в точке гелеобразования материала. Максимуму на

кривой $\text{tg } \delta$ описывают характерные структурные изменения, происходящие в материале: α -релаксация, область плавления, переход в текучее состояние. Исходя из надмолекулярной структуры полимера, можно предположить, что механизм активации ЭПФ в СВМПЭ носит комплексный характер:

- Первый этап: релаксация вытянутых молекулярных цепей
- Второй этап: поворот кристаллитов в направлении против вынужденной анизотропии, вдоль направления деформации
- Третий этап: начало плавления кристаллов наименьшего размера с переходом процесса в ансамбль
- Четвертый этап: увеличение энтропии системы вследствие перевода надмолекулярных образований в неупорядоченное состояние

Тем образом определены условия получения и обработки волокон СВМПЭ с высокими показателями ЭПФ и созданы на их основе высокоэффективные искусственных мышцы.

Исследование финансировалось за счет гранта РФФИ № 18-33-20132.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Rezanejad, S.; Kokabi, M., Shape memory and mechanical properties of cross-linked polyethylene/clay nanocomposites. Eur. Polym. J. 2007, vol. 43, p. 2856–2865
2. Steven D Reinitz, Evan M. Carlson, Rayna A C Levine, Katherine J. Franklin, Douglas W. Van Citters, Dynamical mechanical analysis as an assay of cross-link density of orthopaedic ultra high molecular weight polyethylene, Polym. Test., 2015, vol. 45, p. 174-178

РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В АДДУКТАХ С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀ И БИОПОЛИМЕРОМ ХИТОЗАНОМ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ REDOX POTENTIALS OF OXIDATION OF CYCLIC NITROXIDE RADICAL DERIVATIVES OF FULLERENE C₆₀ AND THE BIOPOLIMER CHITOSAN: THE QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Лужков В.Б.^{1,2}, Крапивин В.Б.^{1,2}, Сень В.Д.¹

Luzhkov V.B., Krapivin V.B., Sen' V.D.

¹Россия, 142432, Московская обл., г.Черноголовка, пр.Семёнова, 1, ИПХФ РАН, vbl@icp.ac.ru

²Россия, 119991, Москва, Московский Государственный Университет им. Ломоносова

Свободные нитроксильные радикалы R₂N–O• (нитроксилы) представляют важный класс органических соединений, нашедших широкое применение в биологии и химии. Многие важные функции нитроксидов определяются их уникальными окислительными и восстановительными характеристиками. В частности, антиоксидантные свойства нитроксидов в биологических системах соотносят с их способностью восстанавливать пероксидные радикалы в воде. В представленной работе, методами теории функционала плотности и модели диэлектрического континуума определены потенциалы окисления E_{ox} аддуктов нитроксидов различной природы с наномолекулой фуллерена C₆₀ и средством доставки лекарств биополимером хитозаном, освещена методическая сторона расчетов.

Для получения достоверных теоретических оценок редокс потенциалов производных

нитроксидов важным, наряду с выбором уровня расчетов, является учет конформационного многообразия исследуемых молекул. Структура низкоэнергетических состояний нитроксидов зависит от взаимодействия с растворителем и степени их окисленности. В докладе представлены результаты изучения трехмерной структуры пяти- и шестичленных циклов нитроксидов и их производных с цепочками хитозана и с фуллереном C₆₀. Рассчитанные потенциалы окисления R₂N–O[•], а также конформационные свойства нитроксидов и хитозана, хорошо согласуются с известными экспериментальными данными.

Согласно данным расчетов, значения $E_{\text{ок}}$ пиперидин–N–оксида, химически связанного с глюкозамином хитозана, лежат на ~20–30 мВ выше, чем для свободной молекулы нитроксида в воде. Напротив, присоединение пирролин–N–оксида к хитозану приводит к понижению $E_{\text{ок}}$ нитроксида на ~10–60 мВ по сравнению со свободным состоянием. Моделирование аддукта фуллерена C₆₀ с пиперидин–N–оксидом показало, что 6,6–метанофуллерен более стабилен, чем открытая 5,6–фуллероидная форма. Рассчитанное значение $E_{\text{ок}}$ связанного с фуллереном нитроксида на ~170 мВ превосходит потенциал нитроксида в воде. Обсуждена корреляция редокс свойств нитроксидов с данными по их антиоксидантной активности *in vitro*.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Мендкович А.С., Лужков В.Б., Сыроешкин М.А., Сень В.Д., Харций Д.И., Русаков А.И., Влияние природы растворителя и заместителей на потенциал окисления производных 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. // Известия РАН сер.хим., 2017, № 4, с.683–689.
2. Krapivin V.B., Mendkovich A.S., Sen' V.D., Luzhkov V.B., Quantum chemical calculations of hydration electrostatics and electrochemical oxidation potential of cyclic nitroxide radicals // *Mendeleev Commun.*, 2019, v.29, p.77–79.
3. Krapivin V.B., Sen' V.D., Luzhkov V.B., Quantum chemical calculations of the one-electron oxidation potential of nitroxide spin labels in biologically active compounds // *Chem. Phys.*, 2019, v. 522, p.214–219.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СМЕСЕЙ DPPC С АСТАКСИНТИНОМ ИЛИ ЕГО ЭФИРАМИ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ КАК В МОДЕЛЬНОЙ БИОМЕМБРАНЕ STRUCTURE FORMATION OF DPPC MIXTURES WITH ASTAXINTHIN OR ITS ETHERS IN LANGMYUR LAYERS AS IN MODEL BIOMEMBRANE

Малахова Ю.Н.

Malakhova Y.N.

Россия, НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1,
j.malakhova@mail.ru

Астаксантин и другие каротиноиды участвуют в протекании биохимических процессов в живых организмах в качестве антиоксидантов, они защищают мембраны живых клеток от разрушения свободными радикалами [1] и активными формами кислорода, которые образуются при воздействии на кожу УФ-излучения солнечного света [2, 3]. Уровень антиоксидантов в организме снижается при увеличении окислительного стресса (курение, солнечные ожоги, старение и др.), источником их поступления могут быть продукты питания, а также пищевые и биологически-активные добавки [4], перспективные в комплексном лечении патологий и заболеваний, вызванных старением [5–7]. Из микроводоросли *Haematococcus Pluvialis* [8], содержащей до 5% астаксантина, экстракцией органическими растворителями его выделяют в виде его моно- и диэфиров [9]. Известно, что биодоступность астаксантина выше, чем у его эфиров [4, 10].

В живых организмах астаксантин проявляет антиоксидантную активность как в цитоплазме, так и в липидной мембране, поскольку способен встраиваться в нее, увеличивать ее жесткость и препятствовать проникновению активных форм кислорода и других радикалов через мембрану [5, 6, 11, 12]. Благодаря амфифильному строению молекулы астаксантина, свойства его производных [13], а также смесей с липидными компонентами можно изучать коллоидно-химическими методами. Влияние каротиноидов, в частности астаксантина, на физические свойства биологической мембраны можно исследовать на модельных системах – ленгмюровских монослоях на границе раздела вода-воздух [14–18] – и экстраполировать результаты, полученные для таких упрощенных систем, на естественные мембраны [12, 18].

Целью данной работы было сформировать и исследовать смешанные ленгмюровские слои DPPC с астаксантином или его эфирами. Были использованы коммерчески доступные DPPC (1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфохолин, Sigma-Aldrich, США), астаксантин (Sigma-Aldrich, США), а также его моно- и диэфиры, выделенные экстракцией ацетоном из сухой биомассы *Haematococcus Pluvialis* (Sigma-Aldrich, США) и очищенные колоночной хроматографией. Чистоту астаксантина и его эфиров определяли методом ВЭЖХ с детекцией в видимой области и масс-детекцией (жидкостной хроматограф Agilent 1200 series с диодноматричным детектором и жидкостной хромато-масс-спектрометр 6120 Quadrupole LC/MS «Agilent Technologies Inc»).

Были сформированы смешанные ленгмюровские слои DPPC с 1, 2, 4% масс. астаксантина или 1% масс. его моно- или диэфиров, получены изотермы поверхностного давления (рисунок 1) и поверхностного потенциала, изучена морфология микроскопией под углом Брюстера. Было обнаружено увеличение площади начала роста поверхностного давления с увеличением количества астаксантина, а также при добавлении его эфиров. Выявлено изменение формы изотерм поверхностного давления в области протекания фазового перехода DPPC в смешанных ленгмюровских слоях: увеличение площадей на молекулу, уменьшение давления коллапса. При этом добавление моно- и диэфиров астаксантина сильнее разрыхляет монослой липида, чем неэтерифицированный астаксантин.

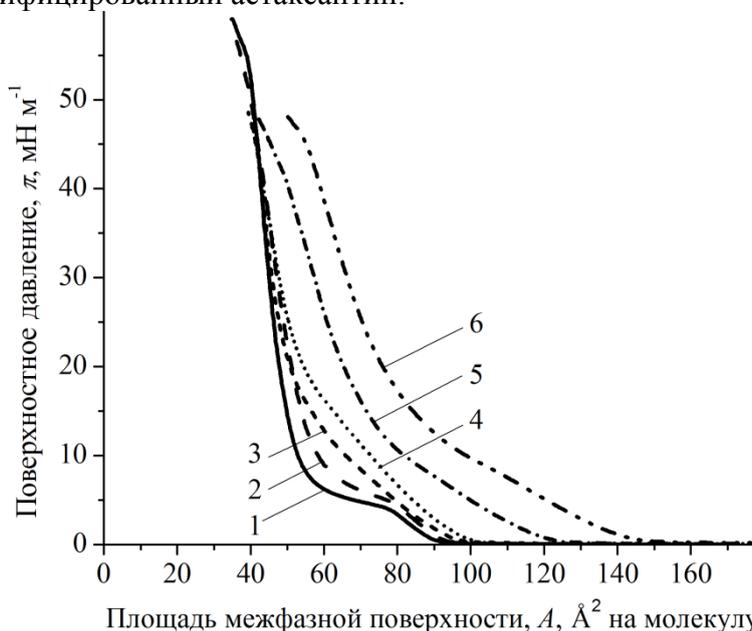


Рис.1 Изотермы поверхностного давления сжатия ленгмюровских монослоев DPPC (1) и его смесей с 1 (2), 2 (3), 4% масс. (4) астаксантина, 1% масс. моно- (5), 1% масс. диэфира астаксантина (6), $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Влияние астаксантина на структуру ленгмюровского слоя DPPC было изучено рентгеновской дифракцией в скользящем угле падения (с использованием Курчатовского

источника синхротронного излучения КИСИ-Курчатов, станция Ленгмюр). Двумерные картины рассеяния в обратном пространстве (рисунок 2) позволяют определить структурное упорядочение молекул в ленгмюровском слое и оценить искажение в решетке по форме и положению пиков (светлые области на рисунке 2). Очевидны различия в картине рассеяния от монослоя чистого DPPC и с добавкой астаксантина, по изменению положения и формы пика можно предположить изменение угла и азимута упаковки углеводородных окончаний DPPC в сторону уменьшения угла отклонения от нормали к поверхности воды.

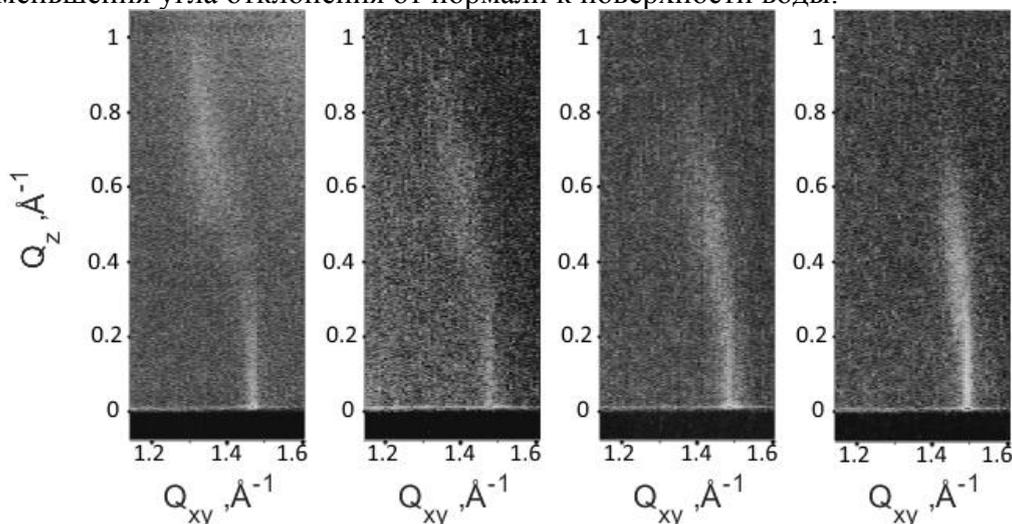


Рис.2 Двумерные картины рассеяния от монослоев, сжатых до 30 мН/м, слева направо: DPPC, DPPC с 1, с 2, с 4% масс. астаксантина.

Выражаю благодарность соавторам работы Куликову Е.А., Ступникову А.А., Куликовой И.С., Рогачеву А.В., Якунину С.Н., Селищевой А.А.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-54-04003 (выделение из биомассы водорослей, очистка и характеристика астаксантина и его эфиров) и № 19-33-80004 (формирование и исследование ленгмюровских слоев смесей DPPC с астаксантином и его эфирами).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Барабой, В.А. Механизмы стресса и перекисное окисление липидов / Барабой В.А. // Успехи современной биологии. – 1991. – Т. 111, № 6. – С. 923–932.
2. Кубанов, А.А. Фотостарение кожи: механизмы развития, особенности клинических проявлений / Кубанов А.А., Жилова М.Б., Кубанова А.А. // Вестник дерматологии и венерологии. – 2014. – № 5. – С. 53–59.
3. Мухина, И.В. Разрушение озонового слоя / Мухина И.В., Бородкина Т.А. // Территория науки. – 2014. – № 1. – С. 107–109.
4. The bioavailability of astaxanthin is dependent on both the source and the isomeric variants of the molecule / Mimoun-Benarroch M., Hugot C., Rhazi L., Niamba C. N., Depeint F. // Bulletin of University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine Cluj-Napoca: Food Science and Technology. – 2016. – V. 73, № 2. – P. 61–69.
5. Kidd, P. Astaxanthin, cell membrane nutrient with diverse clinical benefits and anti-aging potential / Kidd P. // Altern. Med. Rev. – 2011. – V. 16, № 4. – P. 355–364.
6. Astaxanthin: sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications—a review / Ambati R., Phang S.M., Ravi S., Aswathanarayana R. // Marine drugs. – 2014. – V. 12, № 1. – P. 128–152.
7. Guerin, M. Haematococcus astaxanthin: applications for human health and nutrition / Guerin M., Huntley M.E., Olaizola M. // TRENDS in Biotechnology. – 2003. – V. 21, № 5. – P. 210–216.

8. Boussiba, S. Astaxanthin accumulation in the green alga *Haematococcus pluvialis* / Boussiba S., Vonshak A. // *Plant and cell Physiology*. – 1991. – V. 32, № 7. – P. 1077–1082.
9. Kang, C.D. Direct extraction of astaxanthin from *Haematococcus* culture using vegetable oils / Kang C.D., Sim S.J. // *Biotechnology Letters*. – 2008. – V. 30, № 3. – P. 441–444.
10. Plasma appearance of unesterified astaxanthin geometrical E/Z and optical R/S isomers in men given single doses of a mixture of optical 3 and 3' R/S isomers of astaxanthin fatty acyl diesters / Coral-Hinostrroza G.N., Ytrestoyl T., Ruyter B., Bjerkeng B. // *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. – 2004. – V. 139, № 1–3. – P. 99–110.
11. Мокроносков, А.Т. Фотосинтез. Физиолого-экологические и биохимические аспекты / Мокроносков А.Т., Гавриленко В.Ф., Жигалова Т.В. – М.: Academia, 2006. – 445 с.
12. Gruszecki, W.I. Carotenoids as modulators of lipid membrane physical properties / Gruszecki W.I., Strzalka K. // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*. – 2005. – V. 1740, № 2. – P. 108–115.
13. Hydrophilic carotenoids: surface properties and aqueous aggregation of a rigid, long-chain, highly unsaturated dianionic bolaamphiphile with a carotenoid spacer / Foss B.J., Sliwka H.-R., Partali V., Naess S.N., Elgsaeter A., Melo T.B., Naqvi K.R., O'Malley S., Lockwood S.F. // *Chemistry and physics of lipids*. – 2005. – V. 135, № 2. – P. 157–167.
14. Surface properties of polyene glycol phospholipid monolayers / Hianik T., Opstad C.L., Sandorova J., Garaiova Z., Partali V., Sliwka H.R. // *Chemistry and physics of lipids*. – 2017. – V. 202. – P. 13–20.
15. Monolayer kinetic model of formation of β -cyclodextrin- β -carotene inclusion complex / Ivanova T., Mircheva K., Balashev K., Panaiotov I., Boury F. // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – V. 135. – P. 542–548.
16. Dopierala, K. Morphology, compressibility and viscoelasticity of the mixed lipid monolayers in the presence of β -carotene / Dopierala K., Skrzypiec M. // *Chemistry and physics of lipids*. – 2018. – V. 213. – P. 88–95.
17. Properties of β -carotene and retinoic acid in mixed monolayers with dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) and Solutol / Mircheva K., Gonnet M., Balashev K., Ivanova T., Boury F., Panaiotov I. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2014. – V. 460. – P. 209–218.
18. Molecular characteristics of astaxanthin and β -carotene in the phospholipid monolayer and their distributions in the phospholipid bilayer / Shibata A., Kiba Y., Akati N., Fukuzawa K., Terada H. // *Chemistry and physics of lipids*. – 2001. – V. 113, № 1. – P. 11–22.

**НАНОЭМУЛЬСИИ ПЕРФТОРУГЛЕРОДОВ С ФТОРИРОВАННЫМ
ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОМ ДЛЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ РАКА
PERFLUOROCARBON NANOEMULSIONS CONTAINING FLUORINATED
PHOTOSENSITIZER FOR PHOTODYNAMIC CANCER THERAPY**

Маркова А.А.¹, Беляева Е.В.¹, Атаева А.Н.², Курков С.В.³, Чкаников Н.Д.¹, Штиль А.А.⁴
Markova A.A., Belyaeva E.V., Ataeva A.N., Kurkov S.V., Chkanikov N.D., Shtil' A.A.

¹Россия, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, alenmark25@gmail.com

²Россия, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, aataeva97@mail.ru

³Россия, Московский физико-технический институт, kurcov@mail.ru

⁴Россия, Национальный медицинский исследовательский центр онкологии имени Н. Н. Блохина, shtilaa@yahoo.com

Одним из перспективных направлений развития метода фотодинамической терапии (ФДТ) является комбинированное использование фотосенсибилизатора (ФС) с фторуглеродными эмульсиями [1]. Фторуглеродные эмульсии, обладая повышенной кислородной емкостью, увеличивают эффективность ФДТ, а в случае гипоксии - создают принципиальную возможность применения этого метода для инициации гибели опухолевых клеток. Ранее такие композиции были сконструированы нами на основе фторированных порфиринов (в качестве ФС), и *цис*- и *транс*- изомеров перфтордекалина (ПФД) и перфтор-N-(4-метилциклогексил)пиперидина (ПМЦП) (в качестве газотранспортной фазы) Фотодинамические эффекты клеточной гибели изучены в нормоксии и в искусственно созданных условиях гипоксии (0,5% O₂) *in vitro*. Полученные данные демонстрировали усиление фотодинамической активности ФС при введении в составе фторуглеродных эмульсий по сравнению со свободной формой ФС [2]. В настоящее время более востребованными в качестве ФС для ФДТ являются производные порфиринов - хлорины и бактериохлорины. Эти соединения обладают более интенсивным по сравнению с порфиринами поглощением света в области 630-800 нм (окно наибольшей проницаемости живых тканей). Однако, в основном примеры синтеза высокофторированных хлоринов, способных растворяться во фторуглеродах, сводятся к модификации хлоринов природного происхождения [3,4], а число полученных соединений остается ограниченным.

Синтез хлоринов осуществляли по реакции [3+2]-циклоприсоединения азометин-ирида, для генерации которого использовались параформальдегид и N-метилглицин. В качестве исходных реагентов нами были взяты *мезо*-арил- замещенные порфирины (**1a-c**), предварительно полученные по известным методикам [2,5], условия синтеза и структуры полученных продуктов приведены на Схеме 1. Выход целевых продуктов достигал 65%.

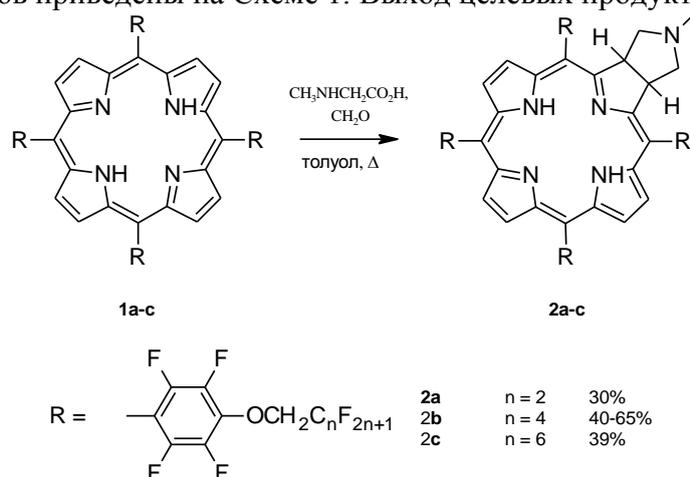


Рис.1 Синтез хлоринов **2a-c**.

Оптические характеристики полученных фторсодержащих хлоринов **2a-c** были исследованы в растворах бензола (для более корректного сравнения с литературными данными) и перфтордекалина. Положение максимума поглощения и молярный коэффициент экстинкции в области 630-800 нм является одной из ключевых характеристик ФС. Для сравнения на Рисунке 1 приведены спектры поглощения порфирина **1b** и соответствующего хлорина **2b**. На увеличенном фрагменте спектра четко видны различия между молярными коэффициентами поглощения порфирина и хлорина.

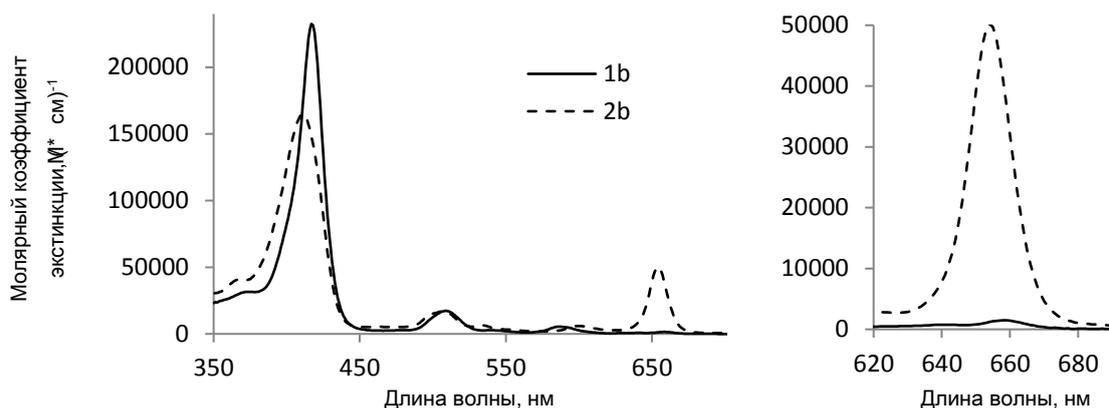


Рис.2 Спектры поглощения порфирина **1b** (сплошная линия) и хлорина **2b** (пунктирная линия) в бензоле.

Исследование оптических характеристик соединений **1a-c** и **2a-c** также проводилось и в растворах перфтордекалина (ПФД). Сравнительный анализ полученных данных показал, что длина перфторалифатического фрагмента не оказывает заметного влияния на положение всех максимумов поглощения как в ряду хлоринов, так и в ряду порфиринов. Величина смещения полосы Q4 в коротковолновую область у хлоринов по сравнению с порфиринами составляла 4-5 нм, а молярный коэффициент экстинкции полосы Q4 на порядок выше, чем у соответствующих порфиринов (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Оптические характеристики, эффективность генерации активных форм кислорода (АФК) и растворимость в ПФД исходных порфиринов **1a-d** и хлоринов **2a-c**

№	Максимумы поглощения λ , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, $(M \times cm)^{-1}$)					Эффективность генерации АФК	Растворимость в ПФД S_{max} , мМ
	Sore	Q1	Q2	Q3	Q4		
1a	407	503 (22.5)	533 (2.2)	582 (6.4)	653 (1.0)	-	1
1b	407	502 (17.9)	532 (1.9)	582 (5.0)	653 (1.7)	-	1
1c	406 (137.2)	501 (13.9)	*	583 (4.7)	654 (2.3)	0.83**	1
2a	400 (173.9)	494 (14.6)	502 (17.0)	598 (4.9)	650 (61.9)	0.54	2
2b	399 (147.6)	494 (12.6)	502 (14.6)	596 (4.6)	650 (50.4)	0.50	114

2с	400 (189.9)	493 (17.2)	502 (19.3)	*	650 (65.3)	0.48	>100
----	----------------	---------------	---------------	---	---------------	------	------

* - невозможно определить положение максимума поглощения из-за наложение полос,

** - измерение проводили по флуоресценции синглетного кислорода в бензоле

Для определения растворимости полифторированных порфиринов и соответствующих хлоринов в ПФД использовался метод спектрофотометрии, полученные данные также представлены в Таблице 1. Растворимость порфиринов **1а-с** составляла 1мМ вне зависимости от длины перфторалифатических заместителей. Кардинальные изменения наблюдались при переходе к хлориновым структурам - разница в растворимости внутри ряда хлоринов **2а-с** в зависимости от строения заместителей составляла уже 2 порядка. Такая тенденция может быть связана с выведением N-метилпирролидинового фрагмента хлорина из плоскости макроцикла, что должно оказывать влияние на плотность упаковки и энергию связывания молекул в кристаллической структуре.

При использовании метода ФДТ активные формы кислорода (АФК) являются основным поражающим фактором и, соответственно, эффективность генерации АФК является одним из основных критериев отбора потенциальных ФС. Наиболее доступным методом оценки этой величины является метод химических ловушек - соединений, реагирующих с АФК необратимо и нацело. Для проведения измерений в неполярных средах чаще используют 1,3-дифенил-изобензофуран (DPIBF), падение концентрации которого фиксируют по спектрам поглощения. В качестве стандарта при определении эффективности генерации АФК мы выбрали наиболее близкий структурный аналог исследуемых ФС - мезо-тетраakis(пентафторфенил)порфирин, для которого величина эффективности генерации АФК в бензоле по литературным данным составляет 0.7 [6]. Полученные величины относительной для хлоринов **2а-с** приведены в Таблице 1. Для порфирина **1с** эффективность генерации АФК ранее была определена нами по флуоресценции синглетного кислорода относительно того же стандарта [2].

Фторуглеродные эмульсии с исследуемыми порфириноидами готовили методом ультразвукового диспергирования как описано ранее [1]. В качестве фторной фазы была использована смесь ПФД и ПМЦП в соотношении 2:1 по массе. Необходимо использовать именно смесь перфторуглеродов. В чистом виде ПФД, который хорошо растворяет кислород, дает малостабильные эмульсии, а ПМЦП, как и другие перфторалифатические амины, хоть и образует гораздо более стабильные эмульсии, в свою очередь слишком медленно выводится из организма. Поэтому ранее при разработке подобных составов был найден некий компромисс между соотношением быстро и медленно выводящегося фторуглеродных компонентов. Эмульсии стабилизированы проксанолом-268 (блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена $\text{H}-(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_m-(\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O-})_n-(\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_m-\text{H}$, где $n \sim 45$, $m \sim 118$). Фторсодержащие ФС нерастворимы в воде, поэтому предварительно готовили их раствор с концентрацией $5 \times 10^{-4} \text{M}$ в смеси перфторуглеродов. Конечная концентрация ФС в эмульсии составляла $3,3 \times 10^{-5} \text{M}$. Средний размер частиц полученных эмульсий, определенный методом динамического светорассеяния, составил 200 нм.

Исследование цитотоксичности эмульсий с ФС проведено с использованием стандартного метода определения выживаемости культивируемых опухолевых клеток - МТТ-тест - на линии карциномы толстой кишки человека НСТ116. В темновых экспериментах все исследованные порфириноиды в свободном виде и в виде эмульсий с конечными концентрациями до 30 мкМ не проявляли фотодинамической активности - показатели IC_{50} не достигнуты, то есть гибель 50% опухолевых клеток не достигнута при инкубации 72 часа. Контрольная эмульсия без ФС с аналогичным составом остальных компонентов также не вызывала ни темновой, ни фотоиндуцированной цитотоксичности как в нормоксии, так и в

гипоксии. Так, темновая цитотоксичность на исследованном интервале концентраций (до 30 мкМ) практически отсутствует, что соответствует полученным нами ранее данным по фторированным порфиринам [2]. Поскольку эмульсии обладают повышенной кислородной емкостью, фотодинамический эффект ФС в эмульсиях более выражен по сравнению с ФС в свободном виде и находится в субмикромольном диапазоне. Повреждение мембран клеток, возникающее вследствие возбуждения фотосенсибилизатора, визуализировано через проникновение в клетку пропидия иодида, и подобная проницаемость мембран необратима и является маркером некроза клеток. Клетки накапливают эмульсии уже к 2 ч инкубации, и эмульсии сохраняются в клетках на 24 ч инкубации. Накопленные клетками эмульсии с хлоринами после фотовозбуждения вызывают гибель по механизму некроза, наблюдаемого в микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-315-00432).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Scheer A., Kirsch M., Ferenz K.B. Perfluorocarbons in photodynamic and photothermal therapy // *J Nanosci Nanomed.* 2017. Т. 1. № 1. С. 21–27.
2. Belyaeva E. V. и др. Novel Fluorinated Porphyrins Sensitize Tumor Cells to Photodamage in Normoxia and Hypoxia: Synthesis and Biocompatible Formulations // *Anticancer. Agents Med. Chem.* 2018. Т. 18. № 4. С. 617–627.
3. Shibata R. и др. Self-aggregation of synthetic zinc chlorophyll derivatives possessing multi-perfluoroalkyl chains in perfluorinated solvents. // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2007. Т. 6. № 7. С. 749–757.
4. Tamiaki H., Nishiyama T., Shibata R. Self-aggregation of zinc chlorophylls possessing perfluoroalkyl chains in fluorinated solvents: Selective extraction of the self-aggregates with fluorinated phase and accelerated formation of the ordered supramolecules in this phase. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007. Т. 17. № 7. С. 1920–1923.
5. Belyaeva E. V. и др. A method of introducing fluorinated substituents in porphyrin structure by nucleophilic substitution of fluorine in meso-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin and pentafluorobenzaldehyde with polyfluoroaliphatic alcohols // *Fluorine notes: сетевой журн.* 2015, N 5(102), URL: http://notes.fluorine1.ru/public/2015/5_2015/letters/rusletter2.html
6. Grancho J.C.P. и др. Synthesis, Spectra and Photophysics of some Free Base Tetrafluoroalkyl and Tetrafluoroaryl Porphyrins with Potential Applications in Imaging // *Photochem. Photobiol.* 2002. Т. 75. № 3. С. 249.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОКСИКАЦИИ БЕЛОГО (ЖЕЛТОГО) ФОСФОРА МИКРОБНЫМИ ШТАММАМИ STUDY OF DETOXIFICATION OF WHITE (YELLOW) PHOSPHORUS BY MICROBIAL STRAINS

Миндубаев А.З.¹, Волошина А.Д.¹, Бабынин Э.В.², Минзанова С.Т.¹, Миронова Л.Г.¹,
Сапармырадов К.А.², Бадеева Е.К.¹

Mindubaev A.Z., Voloshina A.D., Babynin E.V., Minzanova S.T., Mironova L.G., Saparmyradov
K.A., Badeeva E.K.

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань,
Россия, mindubaev-az@yandex.ru

Белый фосфор P₄ (вещество технической чистоты носит название «желтый фосфор») – один из самых опасных загрязнителей окружающей среды [1]. В то же время, у элемента фосфора есть уникальное качество – будучи сильнейшим ядом в виде простого вещества, в окисленном состоянии он абсолютно необходим для всех форм жизни. Таким образом, представляется целесообразным использовать это свойство для полной детоксикации исходного фосфора. Биодegradация становится одним из наиболее популярных методов обезвреживания промышленных стоков [2].

Целью проведенного нами исследования являлась переработка белого фосфора при помощи микроорганизмов. В литературных источниках не найдено сведений о доказанных примерах биологической деградации данного вещества. Предыдущие работы нашего коллектива [3-5] позволили пролить свет на практически неизученный вопрос устойчивости микроорганизмов белому фосфору.

Как выяснилось [4], даже такой токсичный и агрессивный реактив, как белый фосфор, содержит жизнеспособные споры микроорганизмов (плесневых грибов). Посевы производились в модифицированную среду Придхем-Готлиба. Классическая среда Придхем-Готлиба не содержит источники углерода: в качестве таковых выступают нефтепродукты. Наша модификация включает глюкозу, но не содержит источники фосфора (в качестве такового выступает белый фосфор). Посев *Aspergillus niger*, споры которого были внесены вместе с белым фосфором, производили в среду, содержащую белый фосфор в концентрации 0.01 и 0.05% по массе. В контрольные среды К (+) вносился фосфат. В контрольные среды К (-) источники фосфора не вносились. Произвели посев *A. niger* в контрольные среды К (+) и К (-). Второй пересев *A. niger* произведен в среды аналогичного состава, третий - в среды с увеличенной концентрацией белого фосфора: 0.05, 0.1 и 0.2% по массе. Аналогично был произведен посев *Streptomyces* sp. А8. Четвертый пересев проводился в среды с концентрацией белого фосфора 0.1, 0.5 и 1 % по массе. В этом посеве, помимо аспергилла и стрептомицета, высевался гриб *Trichoderma asperellum* F-1087, любезно предоставленный кафедрой биохимии ИФМиБ КФУ.

Пересеяли культуру *A. niger*, выросшую при 0.05% белого фосфора, в контрольные среды К (+) и К (-). Через шесть суток после посева наблюдалась следующая картина. В среде К (+) с фосфатом выросло 49 сравнительно мелких колоний: это означает, что большинство спор проросло, что естественно в благоприятных условиях. В среде К (-) без источников фосфора колонии выросли немногочисленные (в числе 33), занимающие сравнительно большую площадь, но отстающие в росте. По всей видимости, сказалась нехватка фосфора: агар, используемый для приготовления среды, содержит примесь фосфата, но недостаточную для полноценного роста грибов. Любопытно, что в среде с 0.05% белого фосфора колоний выросло меньше, чем в К(+), всего 11, однако они производят впечатление совершенно нормальных, не испытывающих дефицит питательных веществ (рис. 1). Отсюда следует вывод, что в среде с белым фосфором выживают не все споры гриба, но выжившие обладают способностью использовать в качестве источника фосфора либо сам белый фосфор, либо продукты его химических превращений.

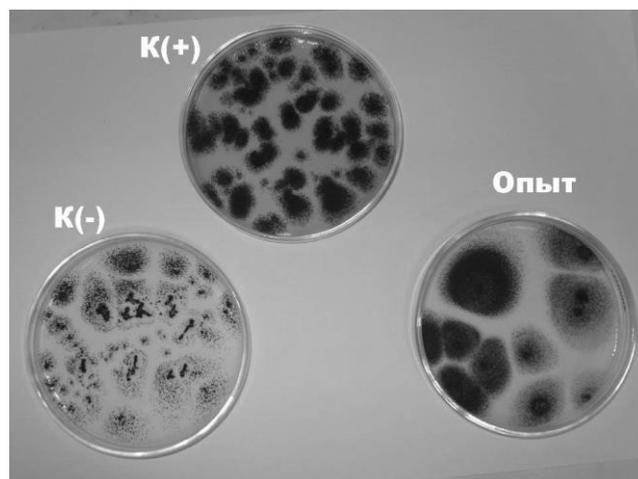


Рис.1 Первый пересев устойчивых грибов *A. niger*. K(+) – среда с фосфатом: наблюдался рост 49 спорообразующих колоний *A. niger*. K(-) – среда без источника фосфора: на ней наблюдался рост 33 ослабленных колоний. Опыт – среда с 0.05% белого фосфора: наблюдался рост 11 крупных спорообразующих колоний *A. niger*. Чаши сфотографированы через шесть суток после посева.

К четвертому посеву аспергилла (и второму стрептомицетов) концентрацию белого фосфора в среде постепенно увеличили до 0.5 и 1% по массе. При внесении столь большого количества P_4 густой черный осадок в средах выпадает моментально. Среда издает сильный специфический запах белого фосфора даже спустя несколько суток после посева. В средах с 1% белого фосфора через четверо суток после посева рост не наблюдался. По-видимому, выпавший черный осадок фосфидов перевел в нерастворимую форму микроэлементы, присутствующие в среде и необходимые для роста микроорганизмов. Следует отметить, что по [6], концентрация белого фосфора 0.5% соответствует 2500 ПДК! Кроме того, был посеян гриб *Trichoderma asperellum* F-1087 при концентрации 0.1, 0.5 и 1%. Через четверо суток в среде с самой малой концентрацией выросла одна крупная колония триходермы, т.е. данный гриб тоже способен усваивать белый фосфор. Грибы развиваются очень медленно. По-видимому, данные концентрации белого фосфора близки к предельным, при которых еще возможен рост грибов. В средах с 1% P_4 рост триходермы стал наблюдаться только на 11 сутки после посева. В случае триходермы прослеживается четкая зависимость: чем выше концентрация белого фосфора в субстрате, тем медленнее растет гриб. На 12 сутки после посева при 0.1% белого фосфора гриб уже сформировал воздушный мицелий и имеет розовую окраску, при 0.5% колония еще бесцветная, но уже всплыла на поверхность субстрата и имеет форму, близкую к правильному кругу, а при 1% колония состоит из субстратного мицелия.

Триходерма *T. asperellum* F-1087 проявила большую устойчивость к белому фосфору, чем *A. niger* и тем более стрептомицеты. Следует особо подчеркнуть, что триходерма адаптировалась к таким высоким концентрациям белого фосфора сразу, без предварительного культивирования с рядом посевов. Ранее данный штамм гриба никогда не выращивался в присутствии белого фосфора. Напомним о том, что концентрация белого фосфора 1% это превышение ПДК в сточных водах в 5000 раз, а в воде хозяйственно-бытового назначения - в 100000000 раз [7]!

На 27 сутки после шестого посева *A. niger* наблюдается начало роста гриба в среде с 1% белого фосфора. В предыдущих посевах максимальная концентрация белого фосфора, при которой рос аспергилл, составляла 0.5%. То есть, *A. niger*, как и стрептомицет, после нескольких посевов выработал значительно большую устойчивость по сравнению с изначальной. Итак, наилучшую приспособляемость к белому фосфору проявили именно стрептомицеты. Через пять последовательных посевов их устойчивость возросла пятикратно.

Грибы растут и адаптируются медленнее (у аспергилла после восьми посевов устойчивость выросла вдвое), однако их устойчивость изначально была выше, чем у актиномицетов, особенно у триходермы [8].

Для генетической идентификации микроорганизма, устойчиво метаболизирующего белый фосфор и по морфологическим признакам отнесенного к виду *A. niger*, была определена нуклеотидная последовательность его регионов ITS1 и ITS2. Сравнение с последовательностями базы данных GenBank с помощью системы BLAST [9], выявила 99% гомологию с ITS1 и ITS2 регионами описанных штаммов *Aspergillus niger*, что позволяет идентифицировать его как новый штамм этого вида. Ему мы присвоили номер *A. niger* AM1 [10]. Нуклеотидная последовательность штамма опубликована в базе данных GenBank, где ей присвоен номер KT805426.

В опытном спектре ^{31}P ЯМР, снятом с водной фазы, проявились сигналы в области 0.3, 3.7 и 6.2 ppm, соответствующие фосфиту и гипофосфиту. Таким образом, он соответствует соединениям, которые, предположительно, являются метаболитами белого фосфора, т.е., является подтверждением предполагаемого нами метаболического пути [11]. Ниже мы приводим предполагаемую схему метаболизма белого фосфора (рис. 2).

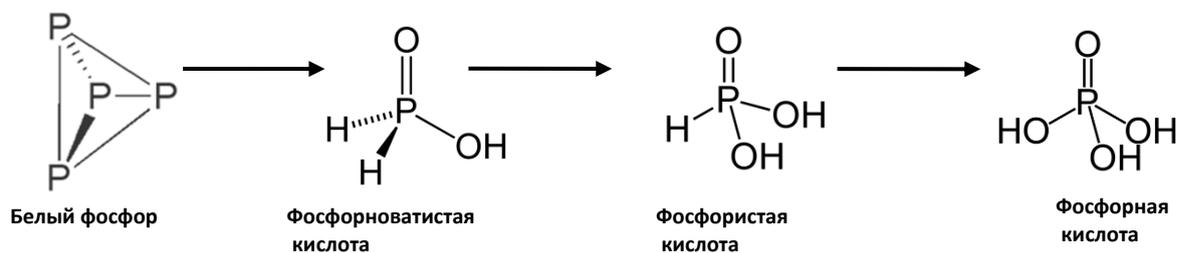


Рис.2 Предполагаемый метаболический путь белого фосфора.

Посев *Aspergillus niger* AM1 в среду, содержащую сразу два источника фосфора – классическая смесь гидрофосфата и дигидрофосфата, и белый фосфор, вызывает большой интерес. Эксперимент был усложнен по сравнению с предыдущими. Посев производился не в трех, а в четырех вариантах: без источников фосфора, с фосфатом, с 0,2% белого фосфора и, четвертый вариант – с 0,2% P_4 и с фосфатом (в той же концентрации, что во втором варианте).

На 12 сутки после посева *A. niger* AM1 наблюдалась следующая картина. В средах без источников фосфора рост практически не наблюдается. В средах с фосфатом аспергилл хорошо растет и спороносит, однако культура не чистая, помимо черных колоний аспергилла присутствуют колонии других микроорганизмов. В средах с 0,2% белого фосфора колонии аспергилла имеют бледно-серый цвет (пониженная фертильность). Очень интересный результат показал четвертый вариант посева – с белым фосфором и фосфатом. Колонии растут очень хорошо, даже более развитые, чем в среде с фосфатом, причем выросла чистая культура (рис. 3). То есть медленный рост аспергилла в среде с белым фосфором объясняется не токсичностью последнего для данного штамма, а исключительно его труднодоступностью как источника фосфора! А конкуренция с другими видами сильнее тормозит рост, чем присутствие белого фосфора [12].

Для сравнения устойчивости к белому фосфору нескольких культур черного аспергилла, применялся наш штамм *Aspergillus niger* AM1, а также три штамма из Всероссийской коллекции микроорганизмов при ИБФМ им. Г.К. Скрыбина: FW-650, FW-2664 и FW-2731, выделенные из арктических вечномерзлых грунтов (Таглу (Канада), многолетнемерзлые отложения, возраст - 170 лет, глубина 20.50-20.55 м; Камчатка (Россия), пепел вулканический мерзлый, глубина 1,8-1,85 м; Камчатка (Россия), мерзлота, вулканический пепел, глубина 14.5 м соответственно). Культуры высевались в планшеты Corning, скорость роста оценивалась микропланшетным ридером Infinite F200 Pro, Tecan (Австрия) по интенсивности поглощения

света λ 550 нм. Максимальная концентрация белого фосфора достигала 1%. Для сравнения высевались культуры бактерий *Achromobacter xylosoxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus firmus* и *Salmonella typhimurium*. Целью данных исследований являлось обнаружение минимальной ингибирующей концентрации (МИК) белого фосфора для перечисленных микроорганизмов.

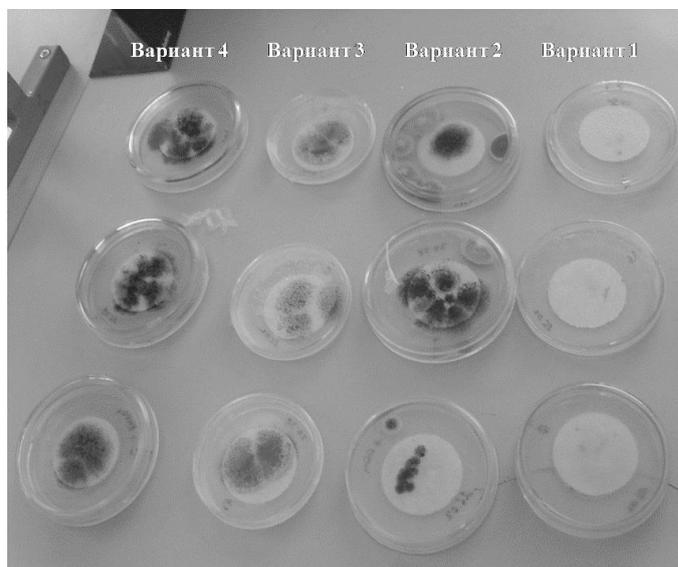


Рис.3 Первый пересев устойчивых *A. niger* AM1 Варианты: 1 – среда без источников фосфора; 2 – с фосфатом; 3 – с белым фосфором (0.2%); 4 – с 0.2% P_4 и фосфатом.

Оказалось, что все четыре штамма *A. niger* выдерживают концентрацию белого фосфора 1%. МИК для них так и не была найдена. По-видимому, высокая устойчивость к белому фосфору – признак, характеризующий все черные аспергиллы, или большинство из них. Тем не менее, в широком диапазоне концентраций штамм AM1 рос быстрее, т.е. оказался намного более устойчивым (рис. 4). Для бактерий МИК была найдена и составила для *A. xylosoxidans* 0.125%, *B. firmus* 0.25%, *Pseudomonas aeruginosa* и *S. typhimurium* 0.5%. Из этого следует вывод, что черные аспергиллы более устойчивы к белому фосфору по сравнению с бактериями [13].

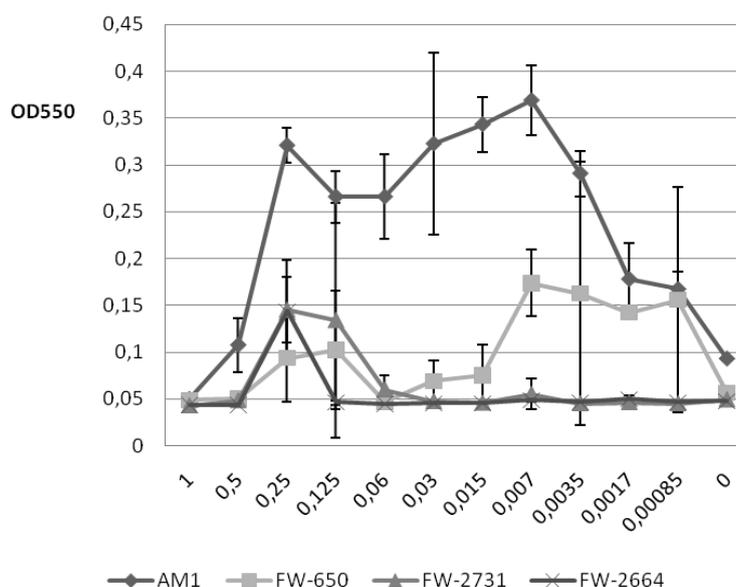


Рис.4 Сравнение роста четырех штаммов *A. niger* в присутствии белого фосфора. На оси абсцисс указаны концентрации P_4 в %, на оси ординат оптическое поглощение при λ 550 нм. Заметно, что штамм АМ1 намного более устойчив к белому фосфору по сравнению со штаммами из ВКМ.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о микроорганизмах, растущих в средах с белым фосфором, представленная работа имеет бесспорную новизну.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Toxicological profile for white phosphorus // U.S. Department of health and human services. USA, 1997, 248 p.
2. Миндубаев А.З. Кто съел полиэтилен? // Наука и жизнь, 2018. № 4. С. 32-38.
3. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Хаяров Х.Р., Минзанова С.Т., Яхваров Д.Г. Микробиологическая деградация белого фосфора // Экология и промышленность России, 2018, том 22. № 1. С. 33-37.
4. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Валидов Ш.З., Яхваров Д.Г. Биодegradация белого фосфора // Природа, 2017. №5. С. 29-43.
5. Миндубаев А.З. От яда к удобрению // Наука и жизнь, 2019. №3. С. 46-47.
6. Barber J.C. // Патент US5549878.
7. Алексеенко В.А., Бузмаков С.А., Панин М.С. Геохимия окружающей среды. Издательство Пермского государственного национального исследовательского университета, 2013. 359 с.
8. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Яхваров Д.Г. Включение белого фосфора в природный круговорот веществ. Культивирование устойчивой микрофлоры // Бутлеровские сообщения, 2015, том 41. №3. С. 54-81.
9. Altschul S.F., Gish W., Miller W., Myers E.W., Lipman D.J. Basic local alignment search tool // J. Mol. Biol, 1990, Vol. 215. No. 3. P. 403-410.
10. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Валидов Ш.З., Кулик Н.В., Алимова Ф.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Белостоцкий Д.Е., Сапармырадов К.А., Тухбатова Р.И., Яхваров Д.Г. Адаптация микроорганизмов к белому фосфору, как результат направленной селекции. Генетическая идентификация устойчивого аспергилла и метаболическое профилирование стрептомицета А8 // Бутлеровские сообщения, 2015, том 44. № 12. С.1-28.
11. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Валидов Ш.З., Сапармырадов К.А., Хаяров Х.Р., Бадеева Е.К., Барсукова Т.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Акосах Й.А., Яхваров Д.Г. Обезвреживание белого фосфора посредством микробиологического разложения // Бутлеровские сообщения, 2017, том 52. № 12. С. 87-118.
12. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Валидов Ш.З., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Яхваров Д.Г., Аккизов А.Ю. Рост культуры *Aspergillus niger* АМ1 в среде с двумя источниками фосфора. Обоснованность определения «биодegradация» в отношении белого фосфора // Бутлеровские сообщения, 2016, Т. 46. № 5. С. 1-20.
13. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Кабирова Г.К., Сеницина А.А., Шайхутдинов Р.К.-У., Шарипов А.А., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Акосах Й.А. Устойчивость штаммов *Aspergillus niger* и бактерий к белому фосфору. Влияние двухвалентной меди на биодegradацию // Бутлеровские сообщения, 2018, том 56. №11. С. 1-24.

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО СОСТАВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ НА МОДИФИКАЦИЮ
ПОВЕРХНОСТИ ГРАНУЛ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА
INFLUENCE OF IONIC COMPOSITION OF BUFFER SOLUTIONS ON MODIFICATION OF
THE SURFACE OF OCTACALCIUM PHOSPHATE GRANULES**

Михеева П.В., Тетерина А.Ю., Смирнов И.В., Федотов А.Ю., Комлев В.С.

Mikheeva P.V., Teterina A.U., Smirnov I.V., Fedotov A.U., Komlev V.S.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия,
mikheevap7@gmail.com*

Современные разработки в области регенеративной медицины костной ткани направлены на создание материалов, близких по составу и свойствам к биогенным. Одним из перспективных направлений в данной области является изучение свойств и биологического действия низкотемпературной керамики на основе прекурсора биологического гидроксиапатита (ГА), которым является октакальций фосфат (ОКФ) [1]. В данном случае прекурсор означает соединение фосфатов кальция, которое принимает участие в ранней стадии минерализации, а именно является центром кристаллизации в зубной эмали и костной ткани с последующим формированием осажденного ГА.

В последние годы, широкую известность получили методы химической трансформации высокотемпературных фаз фосфатов кальция в октакальций фосфат [2]. Изучение частиц порошка ОКФ, полученного таким способом, в частности его структуры и особенности резорбции (растворения) в средах, имитирующих внеклеточные жидкости организма, представляет значительный интерес как для материаловедения, так и для развития тканевой инженерии в целом.

В качестве буферных растворов для проведения исследований были использованы: supersaturated calcification solution (SCS), simulated body fluid (SBF (2M)), Dulbecco's Phosphate Buffered Saline (DPBS) и в качестве контрольного раствора-физиологический раствор (NaCl 0,9%), не содержащий ионов кальция и фосфора (Табл.1). Данные растворы были выбраны исходя из их приближенности к биологическим жидкостям организма по ионному составу и pH.

Таблица 1. Ионный состав и pH исходных буферных растворов

	pH [ед. pH]	Ca^{2+} [мг/л]	PO_4^- [мг/л]	Cl^- [мг/л]	CO_3^{2-} [мг/л]
NaCl	5,9	0	0	10,86	1,49
SCS	6,8	93,15	208,49	14,2	26,46
SBF	7,7	80,76	27,75	13,22	21,93
DPBS	7,0	10,31	268,78	11,72	1,13

Отбор проб материала производили в выбранных интервалах времени (1,3,7,14,28,42 сутки) при физиологической температуре (37 °С) в закрытых системах, согласно ГОСТ Р ИСО 10993-14-2001 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 14. Идентификация и количественное определение продуктов деструкции керамики».

Исследования микроструктуры и свойств проб, отобранных в указанные сроки,

производили с использованием современных методов и технического оборудования. Электронно – микроскопические исследования образцов проводились при помощи сканирующего электронного микроскопа - Tescan VEGA II (Рис.3). Съемку дифрактограмм осуществляли на 2θ - θ рентгеновском дифрактометре «SHIMADZU XRD-600». По графикам изменения ионных концентраций в растворах после выдержки в них гранул октакальциевого фосфата (Рис.1), сопоставив их с результатами рентгенофазового анализа (Рис.2), можно сделать вывод о том, что в физиологическом растворе происходит растворение материала и к 42 суткам потеря массы достигает ≈ 5 масс.%, при этом изменения фазового состава гранул не наблюдается. В буферных растворах, где имеются ионы Ca и P, помимо частичного растворения поверхностного слоя гранул, можно так же наблюдать перекристаллизацию ОКФ в ГА и изменение микроструктуры поверхности гранул (Рис.3).

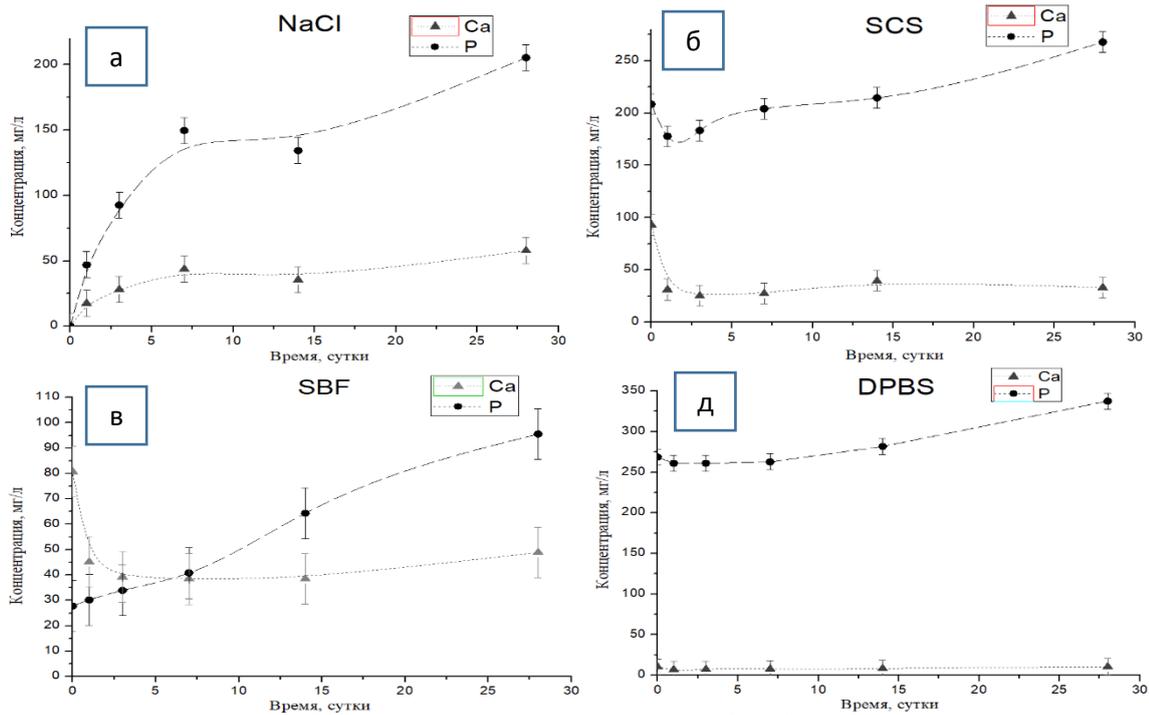


Рис.1 Изменение концентрации ионов кальция и фосфора после выдержки гранул ОКФ в течении 28 суток в буферных растворах: а – NaCl; б – SCS; в – SBF; д – DPBS.

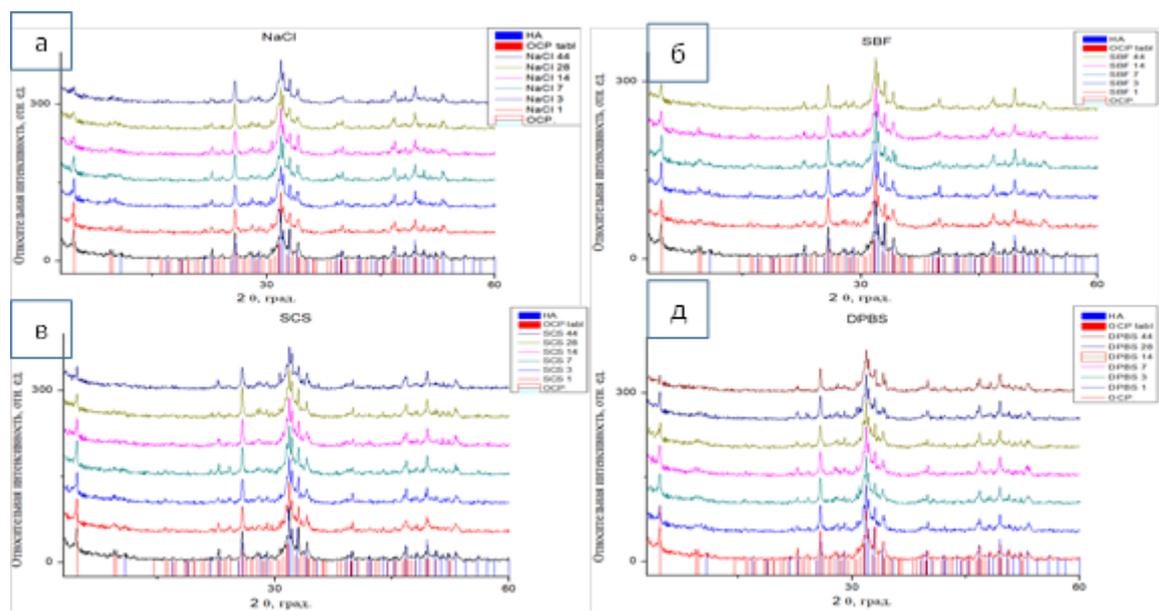


Рис.2 Изменение фазового состава гранул октакальцевого фосфата после выдержки в течении 44 суток, в зависимости от состава буферного раствора: а – NaCl; б – SCS; в – SBF; д - DPBS. Данные расположены снизу-вверх по мере увеличения срока выдержки. Сравнение пиков производится по изменению соотношения фаз ОКФ и ГА.

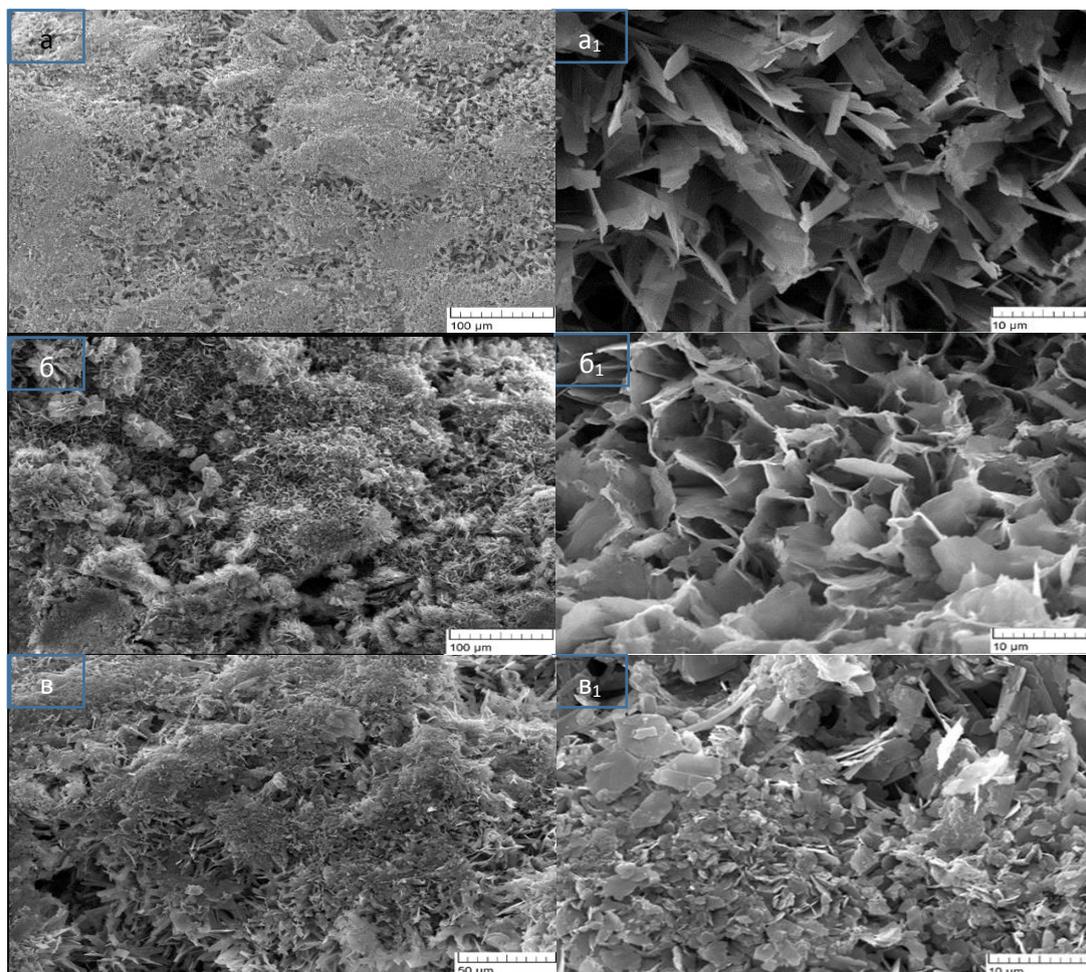


Рис.3 Микроструктура поверхности гранул октакальцевого фосфата: а,а₁ - исходный образец ОКФ; б,б₁ - после 42 суток выдержки в физиологическом растворе NaCl 0,9%; в,в₁ - после 42 суток выдержки в растворе SBF.

Автор выражает благодарность за руководство работой Тетериной А.Ю.; за помощь в работе сотрудникам лаборатории № 20 ИМЕТ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ 18-33-00955 мол_а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. А.Г.Версов, В.И.Петляев, Ю.Д.Третьяков, Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция. // Рос. Хим. журнал, 2004, том 48. № 4. С. 52-64.

2. Monma, H.. Preparation of octacalcium phosphate by the hydrolysis of α -tricalcium phosphate.// Journal of Materials Science, 1980, том 15(10), С. 2428–2434.

**ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДИЛАТОМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNbTaZr
RESEARCH BY DILATOMETRY METHOD OF SAMPLES OF TiNbTaZr ALLOY**

Морозова Я.А., Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Титов Д.Д., Михайлова А.В.,
Конущкин С.В., Леонова Ю.О.

Morozova Y.A., Sergienko K.V., Sevostyanov M.A., Titov D.D., Mikhailova A.V.,
Konushkin S.V., Leonova Yu.O.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук*

Внутренние превращения в металлах и сплавах характеризуются изменением объема, линейных размеров и коэффициента расширения. На изучении этих изменений основан дилатометрический метод. Основными задачами дилатометрии является: определение коэффициентов, характеризующих тепловое расширение материалов при различных температурах, и исследование превращений в материалах при их нагреве и охлаждении, а также при изотермических выдержках. При нагревании, вследствие увеличения межатомного расстояния в решетке, происходит равномерное обратимое увеличение длины (объема) тела – термическое расширение. Фазовые превращения приводят к скачкообразному изменению параметров, что выражается в изменении характера дилатометрической кривой.

Данный метод исследования обычно определяет не абсолютное значение коэффициента расширения, а разность между расширением исследуемого образца и эталона, лишенного фазовых переходов в исследуемом диапазоне температур. Таким образом сравнивая взаимное изменение размеров образца и эталона, при изменении температуры, выявляются «ненормальности» расширения образца, означающие какие-либо превращения в последнем.

Так же, как и метод дифференциальной сканирующей калориметрии, данный метод не может дать однозначный ответ из-за какого процесса нарушается линейность расширения с ростом температуры, однако становится известной температура, при которой целесообразны исследования фазового состава, отжига и прочие работы.

Исследования проводились на высокотемпературном дилатометре DIL 402 C7G фирмы Netzsch. Данное оборудование позволяет проводить непрерывное измерение линейных размеров, в условиях программируемого воздействия температуры в диапазоне от 20 до 1800 °С. Исследования проводятся в среде аргона или азота. Максимальная скорость нагрева может составлять 25 °С в минуту. В работе были применены следующие условия проведения исследований: температура от 50 до 1000 °С, среда – аргон, скорость нагрева 10 °С в минуту. Образцы были выполнены в форме цилиндров диаметром 4 мм и длиной 10 мм.

Фазовые переходы или другие термические процессы, связанные с изменением механических свойств исследуемого образца на дилатометрических кривых проявляются в виде изломов или ступеней. Для более четкого определения температур процессов строят также кривую первой производной сигнала ТМА, на которой аномалии проявляются в виде пиков. По полученным данным можно сделать вывод, что в каждом составе имеется в исследуемом диапазоне температур два фазовых перехода: первый начинается при температуре немногим ниже 500 °С, второй – около 700 °С. Температуры фазовых переходов отличаются у каждого сплава незначительно. Рекомендуются дополнительные исследования иными методами на температурах близких к температурам, выявленных в данных исследованиях. Достоинством дилатометрического анализа по сравнению с термическим является независимость его результатов от скорости охлаждения или нагрева (если при этом не изменяется тип превращения).

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69
2. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.
3. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Kozlov V.A., Bunkin N.F., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Т. 29. № 3. С. 33.
4. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Leonov A.V., Kaplan M.A., Seryogin A.V., Konushkin S.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Myasnikova N.V. Formation and investigation of composite material silver–nitinol for medical purposes // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. С. 112-117.
5. Алымов М.И., Колмаков А.Г. Нанотехнологии и наноматериалы: история, перспективы развития, терминология и классификация // Технология металлов. 2007. №1. С.49-55.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОИСТОГО МЕТАЛЛО-ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С МНОГОУРОВНЕВОЙ СТРУКТУРОЙ THE FORMATION OF A LAYERED METAL-POLYMER COMPOSITE MATERIAL WITH A MULTI-LEVEL STRUCTURE

Насакина Е.О., Сударчикова М.А., Царева А.М., Колмакова А.А., Данилова Е.А., Баскакова М.И., Леонов А.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.

Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Tsareva A.M., Kolmakova A.A., Danilova E.A., Baskakova M.I., Leonov A.V., Sevost'yanov M .A., Kolmakov A.G.

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

В последнее время в мировой практике достаточно широко и успешно освоены эндоскопические операции, осуществляемые без полостного хирургического вмешательства, что значительно снижает травматический эффект лечения пациента, длительность постоперационного периода и уровень необходимого потребления лекарств. При проведении

подобных процедур используются медицинские изделия типа "стент", используемые для расширения поперечного сечения закупоренного участка до исходного (нормального) диаметра и последующего поддержания стенок протока, и «Кава-фильтр» для улавливания тромбов, несомых током крови и способных закупорить сосуды, при свободном пропускании самой крови [1].

Но существующие в настоящее время имплантаты данного класса обладают рядом существенных ограничений их функциональности, обусловленных в том числе и свойствами классических материалов, сильно уступающих живым тканям по комплексности свойств, тогда как прилагаемые к ним требования очень высоки. В ряде случаев возможно использование имплантатов временных, выполняющих поставленную конкретную задачу в краткосрочном периоде, однако очень часто эти изделия должны оставаться с человеком на всю оставшуюся жизнь. При этом существующие изделия имеют ограниченный срок эксплуатации, далеко не всегда совпадающий с периодом лечения, они разрушаются под агрессивным действием внутренней среды организма. А возраст пациентов находится в широком диапазоне и все большее число молодых людей нуждаются в установке данных имплантатов. Все это довольно часто приводит к необходимости извлечения старого, изношенного изделия и проведении повторного внедрения. При создании новых биомедицинских материалов необходимо учитывать не только необходимость выполнения поставленных краткосрочных задач, но и: минимальную травматичность внедрения изделия в человеческий организм, отсутствие отрицательного влияния материала на живые системы и разрушения или нарушения функционирования самого изделия (материала) под действием физиологической среды в течение максимального срока, возможность осуществления с помощью одного изделия сразу нескольких лечебных задач и т.д.

Тем временем современная наука предлагает возможности для создания совершенно новых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками сразу нескольких традиционных - композитов, сочетающих свойства, ранее видимые несовместимыми. Формирование наноструктурированных материалов позволяет задавать строго контролируемый комплекс таких свойств, также повышенного уровня.

Долговечность, широкий набор эксплуатационных свойств и высокая биосовместимость могут быть обеспечены сложной многокомпонентной структурой создаваемого материала. Использование в качестве основы биомедицинских изделий наноструктурного TiNi обеспечит им минимизирование травматического эффекта операции за счет уменьшения размеров в транспортном положении, уменьшение сечения механизма их доставки к восстанавливаемому органу, совпадение по геометрическим параметрам с изогнутыми участками протезируемого органа, улучшенные механические характеристики [2-3]. Создание поверхностного слоя из высоко коррозионностойких и биосовместимых материалов (тантала и/или титана) служит для увеличения срока службы имплантата и отсутствия отрицательного воздействия на организм в течение всего периода эксплуатации, т.к. сам TiNi обладает спорным уровнем коррозионной стойкости и биосовместимости [4-5]. Объединение в одном материале неорганических и органических композиций способствует повышению его функциональности [6-11]. Введение в состав композиционного материала оболочки из биodeградируемого биополимерного материала (полигликолидилактид) обеспечит медицинским изделиям возможность локального терапевтического воздействия за счет контролируемого выделения лекарственных средств в течение заданного времени. При этом выбор лекарственного препарата практически неограничен. Формирование под биodeградируемым слоем оболочки из биостабильного полимера (силоксан) обеспечит увеличение площади для нанесения лекарственного покрытия, предотвращение прорастания пораженных тканей через стенки стента (сплошная оболочка вокруг изделия) или уменьшение сечения пропускающих ячеек на Кава-фильтре для улавливания тромбов меньшего размера (сегментированная оболочка).

Целью данной работы является создание нового биомедицинского слоистого композиционного материала "наноструктурный NiTi - Ta/Ti – силоксан - полигликолидлактид с лекарственным наполнителем" для производства на его основе медицинских изделий типа «стент» и Кава-фильтр.

В качестве основы формируемых композиционных материалов использовали проволоочные образцы после последовательной шлифовки поверхности наждачной бумагой зернистостью от 180 до 1000 grit и алмазной пастой (6-1 мкм). Для очистки, активации и полировки поверхности подложки проводилась бомбардировка ионами аргона с параметрами разряда $U_e = 900$ В, $I_e = 80$ мА – предварительное ионное травление. В качестве материала поверхностного слоя использовали химически чистый титан, вне зависимости от параметров процесса формирующий единственную фазу, что облегчает идентификацию результатов.

Создание металлических композиционных материалов проводилось путем формирования поверхностных слоев с помощью магнетрона на постоянном токе ~ 760 мА при напряжении ~ 400 В в газовой среде аргона при рабочем и остаточном давлении $\sim 0,4$ и 4×10^{-4} Па, соответственно, в течение времени распыления 12-60 мин при дистанции напыления 140-210 мм при смещении подложек параллельно продольной оси магнетрона с целью максимального перекрытия факела. Температура на поверхности подложек не превышала 150 °С.

В качестве растворителя при создании биосовместимого стабильного покрытия использовался этилацетат, а сшивающим агентом являлся Катализатор К-68. Толщина наносимого покрытия определялась концентрацией раствора и количеством нанесений. Нанесение раствора происходило по двум различным технологиям: напыление с использованием автоматического пульверизатора и окунанием образца имплантата в раствор силосанового каучука. Для получения толщины покрытия, не превышающее 50 мкм, использовался 7% раствор, в то время как для достижения - 500 мкм использовался 30 % раствор при разовом нанесении обоих.

Полигликолидлактид растворим в большинстве растворителей, в том числе хлорсодержащих. В работе в качестве растворителя был выбран хлороформ. В сравнении с другими растворителями в нем наблюдается более высокая степень растворения используемых полимеров даже при комнатной температуре. При этом предполагается, что в процессе получения полимерных покрытий он будет полностью испаряться, не оставляя негативного биологического воздействия в конечном изделии.

Методом отливки из раствора полимера можно эффективно получать биорезорбируемые слои, в т.ч. с лекарственным наполнителем. Варьируя концентрации полимеров в растворителе возможно контролировать толщину пленки, а значит, и время резорбции. Также влиять на толщину и структуру пленки должна природа полимера и его молекулярная масса.

В качестве исходных материалов биodeградируемого поверхностного слоя биосовместимых композитов использовался Поли-гликолид-D,L-лактид (ПЛГА, мольное соотношение 30/70) молекулярных масс 45, 90 и 180 кДа.

Для создания модельных покрытий – пленок готовились навески полимеров массой 2; 6 и 10 г ($\pm 0,01$ г) на 200 мл хлороформа. При создании лекарственных пленок варьировали и концентрацию активного вещества. Раствор нагревался до 80°C и перемешивался до гомогенного состояния в течение 1 часа. Полученный раствор выдерживался 5 мин при 80°C и разливался по стеклянным поддонам. Сушка осуществлялась в течение 2-х суток на воздухе при 37°C в термостате. По окончании сушки полученные модельные покрытия – пленки снимались.

Морфологию и послойный элементный состав (в т.ч с использованием поперечных шлифов) поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN VEGA II SBU, снабженном приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy, электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F фирмы JEOL в сочетании с ионным

травлением при бомбардировке аргоном под углом 30° и атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A с высокочастотным источником переменного тока.

Наблюдалась высокая адгезия между компонентами и однородность сформированных слоев. Таким образом, была показана возможность получения биомедицинского композиционного материала "наноструктурный NiTi - Ta/Ti – силосан – полигликолидлактид с лекарственным наполнителем" для производства отечественного малоинвазивного медицинского изделия, превосходящего зарубежные аналоги по биосовместимости и эффективному сроку эксплуатации, а также обеспечивающего возможность контроля выхода лекарственного средства и скорости биодеградации и снижение возникновения послеоперационных осложнений (рестенозов, воспалений и др., ведущих к необходимости повторной операции).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-4521.2018.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Заболотный В.Т., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций. // Интеграл, 2013. - № 4 (72). - С. 42-45.
2. Сплавы с эффектом памяти формы- К. Ооцука, К. Симидзу, Ю. Судзуки и др./Под ред. Фунакубо Х.: Пер. с японск. – М.: Металлургия, 1990. – 224 с.
3. 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.
4. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Байкин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии // Материаловедение, 2014. - №8. - С.40–46.
5. Насакина Е.О., Севостьянов М.А., Гольдберг М.А., Демин К.Ю., Байкин А.С., Гончаренко Б.А., Черкасов В.А., Колмаков А.Г., Заболотный В.Т. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Выход ионов // Материаловедение, 2014. - №9. - С.30-37.
6. Gu Y.W., Tay B.Y., Lim C.S., Yong M.S. Biomimetic deposition of apatite coating on surface-modified NiTi alloy // Biomaterials, 2005. – Vol. 26, Issue 34. – P. 6916–6923.
7. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завид-ная А.Г., Пузь А.В. Хлусов И.А. Функциональные покрытия для имплантационных материалов // Тихоокеанский медицинский журнал, 2012. - № 1. – С. 12 – 19.
8. Cheng Y., Cai W., Li H.T., Zheng Y.F. Surface modification of NiTi alloy with tantalum to improve its biocompatibility and radiopacity // Journal of Materials Science, 2006. - Vol. 41. – P. 4961–4964.
9. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Ромашкова К., Кручинина Е.В., Потокин И.Л., Гусаров В.В. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. № 6. С. 966

10. Krivoshapkin P.V., Mikhaylov V.I., Krivoshapkina E.F., Zaikovskii V.I., Melgunov M.S., Stalugin V.V. Mesoporous Fe-alumina films prepared via sol-gel route // *Microporous and Mesoporous Materials*. 204 (2015) 276–281.
11. Li P., Zhang X., Xu R., Wang W., Liu X., Yeung K.W.K., Chu P.K. Electro-chemically deposited chitosan/Ag complex coatings on biomedical NiTi alloy for antibacterial application // *Surface & Coatings Technology*, 2013. - Vol. 232. – P. 370–375.

ПОРОШКИ ЦЕРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
CERIUM-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITE NANOPOWDERS: STRUCTURE AND PROPERTIES

Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Комлев В.С., Баринов С.М., Ашмарин А.А.
Nikitina Y.O., Petrakova N.V., Komlev V.S., Barinov S.M., Ashmarin A.A.
*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
nyo.94@yabdex.ru*

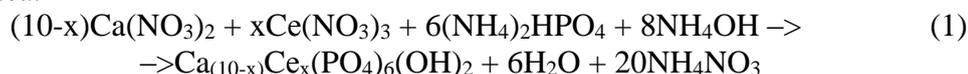
Керамика на основе гидроксиапатита (ГА) широко используется в качестве заменителей костей в ортопедической и челюстно-лицевой хирургии. Имплантаты на ее основе являются биоактивными и остеокондуктивными. После имплантации в костный дефект материал взаимодействует с жидкостями организма, что приводит к частичному растворению и осаждению биологического карбонатного апатита на поверхности. Апатитовый слой, образованный *in vitro*, содержит различные эндогенные белки и колонизируется клетками остеобластами, продуцирующими внеклеточный костный матрикс [1-2]. Часто процессы заживления и восстановления нормального функционирования кости в послеоперационный период осложнены возникновением инфекционно-воспалительных реакций, в связи с этим, лечение сопровождается введением лекарственных препаратов, в том числе и антибиотиков. Снизить количество введении сильнодействующих препаратов возможно путем использования материала уже обладающего антибактериальными свойствами. Кристаллическая структура гидроксиапатита позволяет вводить широкий спектр ионных замен. Согласно литературным данным с мест «Са» возможны замещения различными катионами: одновалентными (Na^+ , K^+), двухвалентными (Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , и т.д.), трехвалентными (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}), ионами редкоземельных элементов (PЗЭ^{3+} , и т.д.), четырехвалентный (Ti^{4+} , Th^{4+} , U^{4+}) и даже шестивалентными (U^{6+}) катионами [3]. Эти

замещения оказывают влияние на различные свойства материала. Неизменно, введение в кристаллическую решетку иона приводит к ее искажению, изменяя параметры и повышая степень дефектности, за счет различия в размерах радиуса ионов. Как следствие, это приводит к увеличению растворимости в приконтактной области и повышению механической прочности материала. Введение ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} в структуру гидроксиапатита увеличивает адгезию остеобластов [4], а ионов Cu^{2+} и Ag^{+} обеспечивает антибактериальные свойства [5-6]. Известно, что соединения, содержащие ионы Ce^{3+} , обладают антибактериальными свойствами и используются в медицине [7].

ГА кристаллизуются в гексагональной сингонии, имеют пространственную группу $R\bar{6}3/m$ и отношение $Ca/P = 1,67$. Структура ГА имеет два кристаллографических положения атомов Ca в решетки: атом Ca в положении 1, окружен девятью атомами кислорода в положении, близком к октаэдрическому; а атом Ca в положении 2, имеет окружение шести атомов кислорода, принадлежащих группам PO_4^{3-} и OH^- . Атомы в положении 2 образуют треугольники, параллельные оси, они повернуты друг относительно друга на 60° . Структура ГА содержит около 40% атомов кальция в положении 1 и около 60% атомов кальция в положение 2 [8]. Два положения кальция в структуре представляют собой разные стехиометрические среды и способны к замещению разными катионами. Так как электроотрицательности и радиусы ионов Ca^{2+} (1,01 и 0,100 соответственно) и Ce^{3+} (1,06 и 0,107 нм соответственно) близки по значению то, замещение этих ионов в кристаллической структуре возможно. Теоретически ион Ce^{3+} займет больший участок Ca (1), так как его ионный радиус больше, чем у Ca^{2+} .

Настоящая работа направлена на модификацию структуры ГА посредством катионного замещения ионов кальция на ионы церия, в том числе для придания материалу бактерицидных свойств.

В работе были синтезированы порошки Ce-ГА классическим методом водного осаждения из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония [8], в качестве источника Ce^{3+} использовали раствор нитрата церия (3+), в количестве 0; 0,1; 0,25; 0,5 моль. %. Расчет количества вводимых компонентов проводили согласно реакции (1), срок старения осадка составил 24 часа.



Термическую стабильность полученных материалов изучали путем термообработки при температурах 1200 и 1300 °С. Фазовый состав, параметры кристаллической решетки и средних размеров частиц порошков изучали с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, измерения площади удельной поверхности.

Методом мокрой химии были получены порошки церий-замещенных ГА с площадью удельной поверхности от 134 до 151 м²/г. Увеличение количества церия в структуре приводит к незначительному увеличению степени дисперсности порошка, что возможно связано с малым количеством замещений.

Таблица 1. Площадь удельной поверхности порошков церий-замещенных ГА

Кол-во Ce^{3+} , моль.%	0	0,1	0,25	0,5
$S_{уд}$, м ² /г	144	134	148	151

Согласно данным рентгена-фазового анализа все порошки, термообработанные при температуре 1200°С, имеют кристаллическую структуру ГА (рис. 1, а). Повышение температуры термообработки до 1300°С не приводит к термическому разложению ГА и образованию побочных фаз, содержащих Ce^{3+} (рис. 1, б).

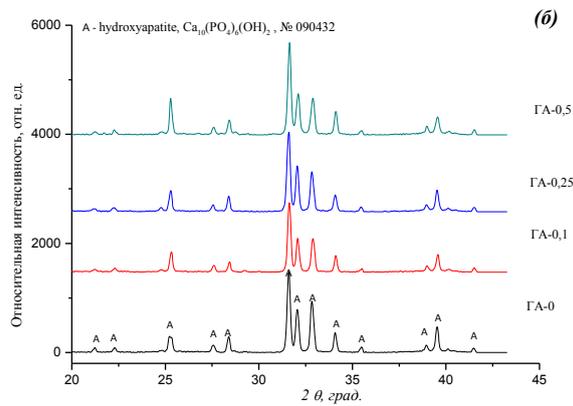
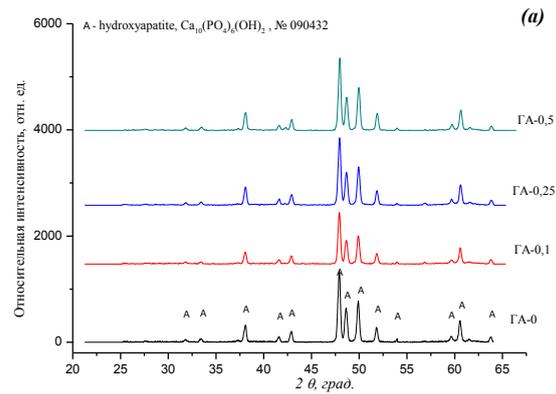


Рис.1 Дифрактограммы церий-замещенных ГА, прокаленных при температурах, °С: (а) – 1200, (б) – 1300.

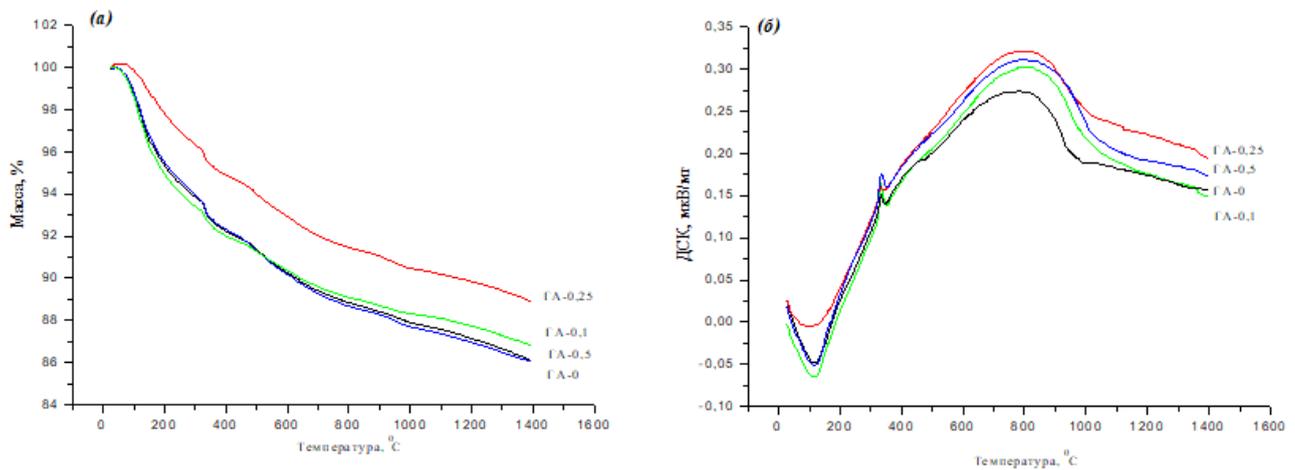


Рис.2 Кривые ТГ (а) и ДСК (б) порошков церий-замещенных ГА.

На рисунке 2 представлены изменение массы и тепловые эффекты при непрерывном нагревании порошка до 1400⁰С. Термические эффекты при температурах 100-200⁰С связаны с потерей адсорбированной воды, при температурах 300-400⁰С – с потерей аммиачных солей. Их наличие обусловлено недостаточной отмывкой порошка от маточного раствора при синтезе. Дальнейшее поглощение энергии при нагревании связано с процессами спекания. Для порошков церий-замещенных ГА, в отличие от чистого ГА, характерна общая закономерность

изменения теплового эффекта до температуры 900⁰С. Расход энергии для чистого ГА меньше. Все порошки церий-замещенных ГА термически стабильны до температуры 1400⁰С.

В работе методом осаждения из раствором были получены порошки церий-замещенных гидроксиапатитов с расчетным содержанием ионов Ce³⁺ 0; 0,1; 0,25; 0,5 моль.% и площадью удельной поверхности до 151 м²/г. Полученные порошки однофазны, имеют кристаллическую структуру ГА. Установлено, что данное количество Ce³⁺ не влияет на стехиометрию и сохраняет термическую стабильность церий-замещенных ГА до 1300⁰С.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.
2. Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite. Tokyo: JAAS, 1991 245 с.
3. Alexandroaei M., Ignat M., Sandu I.G., The Removal of the Pb²⁺ Ions from Solutions by a Hydroxyapatite Nanomaterial // Revista de Chimie. 2013. Vol. 64 No. 10 P. 1100-1105.
4. Webster T.J., Ergun C., Doremus R.H., Bizion R. Hydroxyapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion // Biomed. Mater. Res. 2002. Vol. 59. P. 312-317.
5. Kourai H. Current situation and future of inorganic antimicrobial agent // J Inorg Mater Jpn (Muki-Material). 1999. №6. P.428-36.
6. Kim T N, Feng Q L, Kim J.O., et al. Antimicrobial effects of metals ions in hydroxyapatite // Journal of Materids Science: Materials in Medicine. 1998. Vol. 9: P. 129.
7. Greenhalgh D.G. Topical antimicrobial agents for burn wounds // Clin. Plast. Surg. 2009. Vol. 36. P. 597-606.
8. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2014. 204 с.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА УЛЬТРАВОЛОКНИСТЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-(3-ГИДРОКСИБУТИРАТА) STRUCTURE AND PROPERTIES OF ULTRAFINE FIBERS BIOMATERIALS BASED ON POLY-(3-HYDROXYBUTIRATE)

Ольхов А.А.^{1,2}, Маркин В.С.², Косенко Р.Ю.², Зернова Ю.Н.², Староверова О.В.², Кучеренко Е.Л.², Иорданский А.Л.²

Olkhov A.A., Markin V.S., Kosenko R.Yu., Zernova Yu.N., Staroverova O.V., Kucherenko E.L., Iordanskii A.L.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, aolkhov72@yandex.ru

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва

Одним из экономически целесообразных и технологичных методов формирования наноразмерных и ультратонких полимерных волокон является метод электроформования (ЭФ). Формование полимерных нановолокон в условиях электродинамических взаимодействий и вязкоэластичных деформаций позволяет варьировать их разнообразные структурно-морфологические характеристики, создавать высокую удельную поверхность, регулировать механические свойства и пористость, а также использовать широкий диапазон диффузионных параметров.

В работе использовали поли-(3-гидроксibuтират) (ПГБ) с молекулярной массой 460 кДа фирмы BIOMER (Германия), тетрабутиламмоний йодид $\{[CH_3(CH_2)_3]_4N\}$ (ТБАИ), муравьиная кислота (МК) (для регулирования вязкости и электропроводности). ЭФ нетканых волокнистых материалов на основе ПГБ осуществляли на лабораторной установке ЭФВ-1 (Россия) при динамической вязкости раствора 0,9 Па*с, удельной объемной электропроводности $\sim 10^{-3}$ (Ом*м) $^{-1}$, объемном расходе формовочного раствора $10-12 \cdot 10^{-5}$ г/сек, напряжении электрического поля 15 кВ, расстоянии между электродами 18 см, диаметре капилляра 0,1 мм. Морфологию изучали методами оптической и электронной микроскопии (оптический микроскоп МБИ-6 и Hitachi TM-3000). Теплофизические характеристики получены с помощью дифференциально сканирующего калориметра Perkin Elmer Pyris 6 DSC.

Одними из ключевых характеристик процесса являются электропроводность и вязкость формовочного раствора. Установлено, что низкая электропроводность раствора ПГБ препятствует образованию однородных по толщине волокон. При низких значениях вязкости, в области концентраций ниже 4 мас. %, в процессе ЭФ образовывалась смесь волокон и сферических частиц, тогда как повышение вязкости, соответствующей концентрации 10 мас. % приводило к прекращению процесса ЭФ. Линейный характер обратной величины зависимости вязкости от времени показывает, что кинетика гидролитической деструкции ПГБ в присутствии МК подчиняется уравнению 1-го порядка, что достаточно часто наблюдается при кислотном катализе расщепления сложноэфирных связей, принадлежащих природным и синтетическим полиэфирам в квазигомогенной среде. Характеристики полимерного раствора в значительной степени определяют геометрию и морфологию ультратонких волокон ПГБ, полученных методом ЭФ.

Нами было проведено исследование кинетики роста мезенхимальных стволовых клеток (клетки МСК) в зависимости от плотности упаковки нетканого материала (рис. 1).

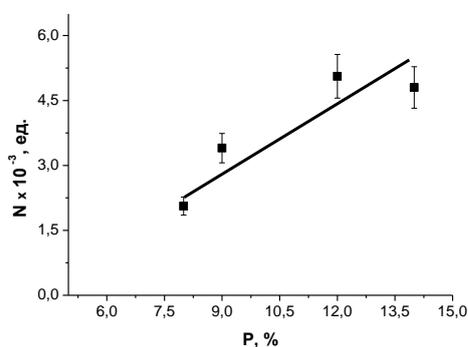


Рис. 1 Зависимость усредненного за 8 суток количества клеток (N) от плотности упаковки волокон (P) в полученных матриксах. На вставке изображение нетканого материала, полученное СЭМ.

Открепление клеток от исследуемых имплантатов и их подсчет с помощью камеры Горяева позволяет говорить о значительном увеличении регенерационного потенциала модельного имплантата, модифицированного слоем ультратонких волокон ПГБ.

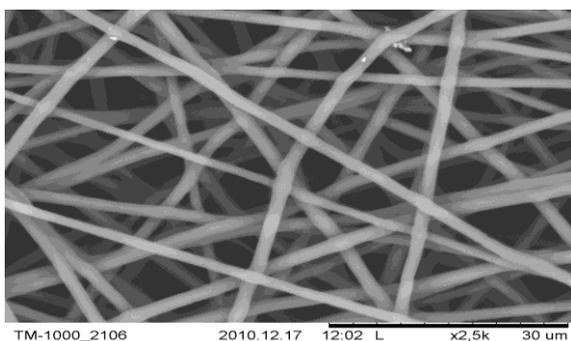


Рис. 2. Слой нетканого волокнистого материала ПГБ.

В работе мы разработали конструкцию искусственного биорезорбируемого имплантата для восстановительной хирургии соединительной ткани на основе нетканого волокнистого материала. Имплантат представляет собой каркас из нескольких несущих моноволокон с покрытием биорезорбируемым волокнистым материалом на основе ПГБ (рис. 2). Конструкция искусственного имплантата позволяет многократно увеличить поверхность имплантата, обладающую кондуктивными свойствами, что приводит к существенному повышению сорбции сигнальных молекул регенерации, усилению миграции клеток по всему объему имплантата и обеспечивает значительное повышение регенерации соединительной ткани.

Изучаемые волокнистые материалы ПГБ могут содержать лекарственные вещества. Кинетику высвобождения дипиридамола (ДПД) из волокон ПГБ определяли по методике [1]. Структурно-кристаллические характеристики волокнистых материалов и кинетические профили высвобождения ДПД позволяют считать,

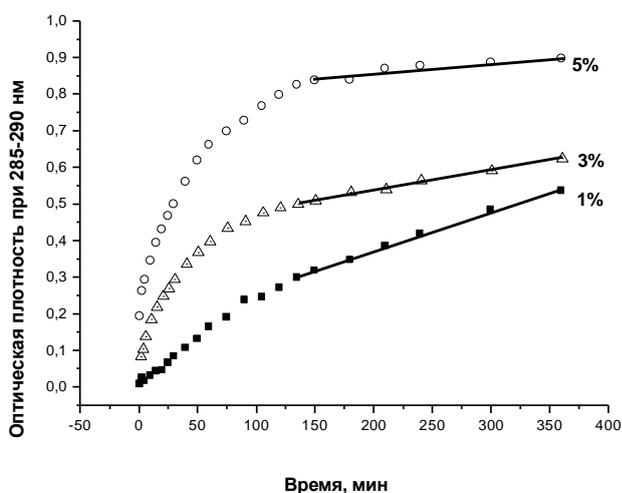


Рис.3 Кинетические профили контролируемого высвобождения ДПД из ультратонких волокон ПГБ в зависимости от концентрации ДПД.

что лимитирующей стадией общего процесса высвобождения является первая стадия – диффузия в волокне (рис. 3).

Научный подход к решению проблемы создания высокоэффективных биополимерных волокнистых матриц с антисептическими свойствами, базируется на введении в структуру материала бактерицидного агента - комплекса порфирина (Fe-III-Cl-ТФП) обладающего антимикробной и микробиологической активностью. Полученные в данной работе волокнистые материалы ПГБ – Fe-III-Cl-ТФП являются новым классом полимерных модификаций биологически активных соединений с бактерицидными свойствами.

Таблица 1. Биологические испытания волокон ПГБ- Fe-III-Cl-ТФП

Наименование тест-культуры	Количество жизнеспособных микроорганизмов (КОЕ/мл)		
	тест-культура	опытный образец	контрольный образец
S.aureus p 209	2×10^4	$1,8 \times 10^3$	4×10^3
E. coli 1257	$1,6 \times 10^4$	менее 1×10^2	9×10^3

S.typhimurium	2,2x10 ⁴	1,0 x10 ³	6 x10 ³
---------------	---------------------	----------------------	--------------------

Как показано в табл. 1, количество жизнеспособных микробных клеток после экспозиции 30 минут снизилось для золотистого стафилококка в 2,2 раза, Эшерихии коли не менее, чем в 90 раз, для Сальмонеллы тифимуриум в 6 раз. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности использования импрегнированных железом(III)-порфирином нетканых материалов в санитарно-гигиенических целях. Высокая биосовместимость, контролируемая биодеградация, удовлетворительные диффузионные и механические характеристики позволяют рассматривать нетканые волокнистые материалы на основе ПГБ как один из наиболее перспективных классов функциональных биомедицинских волокнистых материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Иорданский А.Л., Ольхов А.А., Карпова С. Г., Кучеренко Е.Л., Косенко Р.Ю., Роговина С.З., Чалых А.Е., Берлин А.А. Влияние структуры и морфологии ультратонких волокон поли-3-гидроксibuтирата на диффузионную кинетику и транспорт лекарственных веществ // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Том 59. № 3. С. 273–284.

ГИДРОГЕЛИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНАЯ ОСНОВА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ SILICA HYDROGELS AS PROMISING PLATFORM FOR DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATION

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С

Parfenyuk E.V., Dolinina E.S.u.

*Россия, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
terrakott37@mail.ru*

Гидрогелевые материалы нашли свое широкое применение в различных областях медицины и биотехнологии благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как биосовместимость, высокая гидрофильность, высокопористая структура, мягкая консистенция, отличные вязкоупругие свойства и пр. Гидрогели представляют собой коллоидные системы, дисперсная фаза которых образует трехмерный каркас, способный удерживать большое количество воды или водных растворов. Гидрогели используются для создания мягких лекарственных препаратов местного назначения, контактных линз, в тканевой инженерии. В косметологии для омоложения кожи используются гидрогелевые маски, патчи, кремы, инъекционные препараты для контурной пластики и биоревитализации (филлеры).

В настоящее время особое распространение получили гидрогели на основе полимеров. Однако, попадая в биологическую среду, многие полимеры подвергаются быстрому расщеплению под действием различных факторов этой среды (энзимов, рН, температуры), что значительно сокращает сроки их действия. Коллоидный диоксид кремния – это биосовместимый и биодеградируемый материал, устойчивый к действиям ферментов и микробов, обладающий высокой пористостью и гидрофильностью, хорошей механической, термической и фотоустойчивостью. Гидрогели диоксида кремния могут стать основой для создания различных материалов для медицины и косметологии, устойчивых к факторам биологической среды и способных контролируемо высвободить активное вещество в течение

длительного периода времени. Гидрогели диоксида кремния могут быть получены в «мягких» условиях.

Цель данной работы состояла в разработке условий синтеза и исследовании физико-химических свойств гидрогелей диоксида кремния. Гидрогели были синтезированы с использованием золь-гель технологии и тетраэтоксисилана в качестве прекурсора диоксида кремния. Для оптимизации условий синтеза гидрогели были синтезированы при различных условиях. Образование золя диоксида кремния катализировалось раствором кислоты, и было изучено влияние концентрации катализатора на свойства полученных гидрогелей. Учитывая перспективу применения гидрогелей в качестве инъекционных препаратов, конечный продукт имел нейтральное значение pH, которое достигалось добавлением либо фосфатного буфера, либо раствора щелочи, либо их смеси. Немаловажным фактором, влияющим на свойства материалов, является порядок смешения компонентов реакционной смеси при золь-гель синтезе. Были изучены гидрогели, полученные добавлением золя в буферный раствор и наоборот, добавлением буферного раствора в золь. Были определены времена гелеобразования материалов.

Размер частиц гидрогеля является важной характеристикой, оказывающей влияние на его функциональные свойства. Поэтому методом динамического рассеяния света были определены размеры частиц в полученных гидрогелях, а также их дзета-потенциалы.

С целью оценки внешнего вида гидрогелей были получены их снимки на оптическом микроскопе Микромед 1-20.

Ключевыми характеристиками гидрогелей являются их вязкоупругие свойства. Они дают информацию как об их устойчивости к деформации, так и их текучести, которая также важна при инъекционном введении гидрогелевых препаратов. Поэтому основное внимание в данной работе было уделено изучению указанных свойств синтезированных гидрогелей. Были получены такие характеристики, как вязкость и напряжение сдвига при различных скоростях сдвига, динамический модуль вязкости (модуль потерь). Измерена также тиксотропные свойства полученных гидрогелей, которые характеризуют способность гидрогелей изменять вязкость вследствие механического воздействия и восстанавливать ее в состоянии покоя и имеет особое значение при разработке материалов для инъекционного введения. Проведено сравнение данных по напряжениям сжатия и растяжения и относительным деформациям синтезированных гидрогелей, на основании которых рассчитаны модули упругости материалов.

Показано, что исследованные свойства гидрогелей в значительной степени зависят от условий синтеза, что связано с их влиянием на структуру материалов. Полученные результаты показали, что гидрогели диоксида кремния могут стать перспективной основой для создания новых препаратов биомедицинского назначения.

**ТРЕХМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА
ХИТОЗАНА С ОЛИГОЛАКТИДОМ И КОЛЛАГЕНОМ
3D MATERIALS BASED ON AMPHIPHILIC COPOLYMER OF CHITOSAN WITH
OLIGOLACTIDE AND COLLAGEN**

Попырина Т.Н.^{1,2}, Киляшова Л.А.¹, Курьянова А.С.³, Истранова Е.В.³, Демина Т.С.^{1,2,3},
Тимашев П.С.³, Акопова Т.А.²

Popyrina T.N., Kilyashova L.A., Kuryanova A.S., Istranova E.V., Demina T.S.,
Timashev P. S., Akopova T.A.

¹Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Россия, Москва

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Россия, Москва,

³Институт регенеративной медицины, Первый МГМУ имени И.М. Сеченова Минздрава
России (Сеченовский Университет), Россия, Москва, tanjaropyrina@yandex.ru

К современным полимерным материалам биомедицинского назначения предъявляются многочисленные требования, выполнить которые на практике удается не всегда. Создание композиционных материалов помогает решить эту проблему, однако приводит к усложнению процесса их формования, в том числе связанному с отсутствием совместных растворителей для компонентов. Модифицирование химической структуры полимеров, например, получение их амфифильных производных, не только позволяет регулировать конечные свойства изделий, такие как механические характеристики, скорость биodeградации, степень набухания и т.д., но и расширять спектр доступных технологий их формирования. Одним из наиболее перспективных направлений в рамках данного подхода является сополимеризация олиго/полимеров природного и синтетического происхождения. Хитозан – продукт деацетилирования природного полисахарида хитина – за счет наличия в структуре первичных аминогрупп является полиоснованием и способен растворяться в кислых водных средах. Хорошие пленко- и волокнообразующие свойства, способность к биodeградации и биосовместимость определяют интерес к формированию на его основе различных материалов биомедицинского назначения [1]. Ранее было показано, что модифицирование его химической структуры, в том числе прививка на него сложных полиэфиов, позволяет существенно расширить набор технологических приёмов, применимых для формования, а также свойства материалов на его основе [2-5].

В рамках настоящей работы было исследовано влияние прививки на хитозан олиго(L,L-лактида) и коллагена на его способность к формированию трехмерных материалов с использованием различных методов.

В работе использовали хитозан фирмы «Сонат» (Россия) с молекулярной массой 350 кДа и степенью ацетилирования 0.14, а также его сополимер ХОК (хитозан/олиголактид/коллаген), который был получен методом твердофазного реакционного со-экструдирования с олиго(L,L-лактидом) (ММ 5 кДа) и коллагеном I-го типа (ММ 300 кДа) в массовом соотношении 46.5/50/3.5. Степень прививки олиголактида составляла 39.2 мас. %.

Несмотря на то, что введение гидрофобных фрагментов олиголактида снизило растворимость сополимера в традиционном для хитозана растворителе – водном растворе уксусной кислоты – до 63 %, сохраняется возможность формирования на его основе материалов из водных растворов. Из 1% растворов хитозана и его сополимера в 2% CH_3COOH получали макропористые гидрогели. Для этого растворы замораживали при -15°C и сушили под вакуумом из замороженного состояния (лиофильно). Для перевода полученных макропористых губок в нерастворимую в воде форму их прогревали в термошкафу при 150°C в течение 5 ч. Морфологию гидрогелей после прогрева исследовали методом сканирующей электронной микроскопии их срезов (рис.1). Как видно из рис.1, гидрогели на основе ХОК имеют больше вторичных пор в стенках основных и обладают более широким диапазоном размера пор (84 ± 56 мкм), в отличие от гидрогелей на основе хитозана (70 ± 21 мкм). Исследование влагоудерживающей способности образцов показало, что губки на основе ХОК способны удерживать больше воды ($5514 \pm 12\%$), чем образцы на основе хитозана ($4332 \pm 186\%$), что связано как с набуханием самих полимеров, так и массой воды, удерживаемой в порах образца.

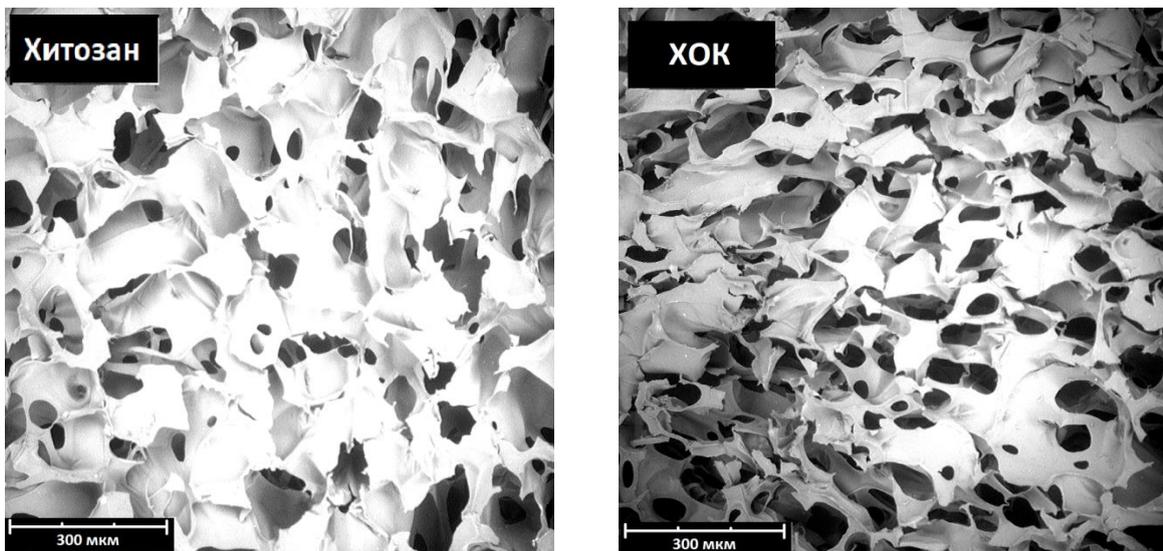


Рис.1 СЭМ образцов гидрогелей на основе хитозана и ХОК.

Другой формой материалов для регенеративной медицины являются микрочастицы, которые могут быть использованы в качестве многофункциональных носителей или исходных материалов для получения трехмерных структур с помощью аддитивных технологий, в том числе поверхностно-селективного лазерного спекания. Одним из традиционных методов получения микрочастиц является испарение растворителя из эмульсий типа масло/вода, для стабилизации которых используют амфифильные эмульгаторы [6]. Учитывая то, что полученный сополимер содержит гидрофильные и гидрофобные фрагменты и обладает амфифильными свойствами, была оценена его эффективность в качестве водорастворимого эмульгатора в водной дисперсионной среде при использовании полилактида в качестве полимера, растворенного в масляной дисперсионной фазе. Оценка выхода микрочастиц полилактида, полученных при использовании в качестве эмульгатора немодифицированного хитозана и его сополимера ХОК, показала, что введение гидрофобных фрагментов в структуру хитозана позволило увеличить его способность стабилизировать границу раздела фаз и получить микрочастицы с выходом до 79 мас.%, что сопоставимо с выходом при использовании в дисперсионной среде традиционно используемого эмульгатора – поливинилового спирта. Выход микрочастиц при использовании немодифицированного хитозана составил 68 мас.%. На рис. 2 приведены микрофотографии микрочастиц, полученных при использовании хитозана и его сополимера в качестве водорастворимых эмульгаторов. Все микрочастицы обладают сферической формой, а их средний размер составляет 174 ± 25 и 147 ± 17 мкм для хитозана и ХОК, соответственно.

Вторым подходом к применению сополимера в процессе получения микрочастиц было его использование в качестве компонента масляной фазы. В отличие от немодифицированного хитозана, сополимер ХОК обладает способностью образовывать дисперсии в апротонных органических растворителях и, таким образом, может быть эффективно использован как один из компонентов дисперсионной фазы, как было показано нами ранее для сополимеров хитозана и полилактида [7]. Выход микрочастиц при использовании ХОК в дисперсионной фазе составил 39 мас.%.

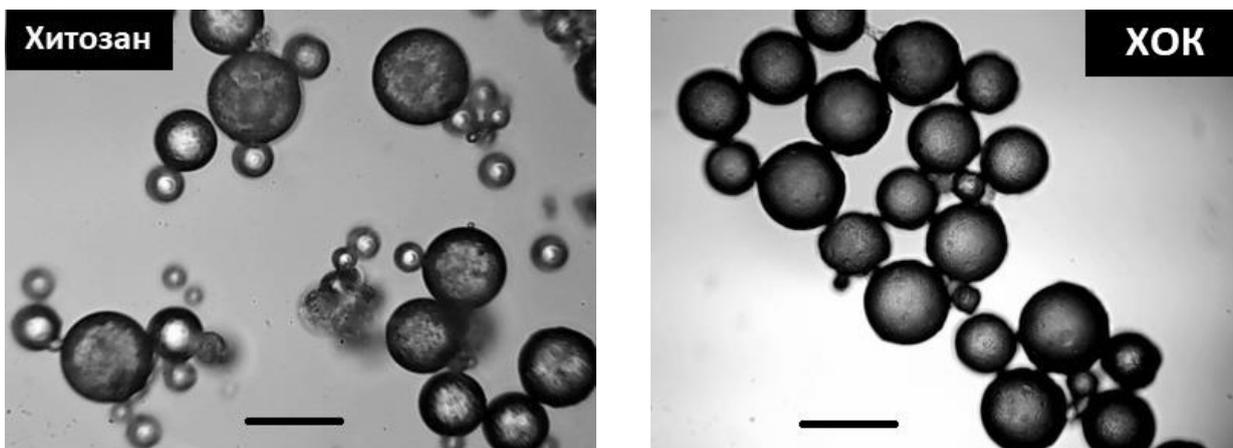


Рис.2 Фотографии микрочастиц образцов из хитозана и ХОК, масштабная линейка 200 мкм.

Таким образом, амфифильные свойства сополимера хитозана с олиголактидом, содержащего коллаген, позволяют использовать значительно большее количество методов формования материалов на его основе, по сравнению с немодифицированным хитозаном. Полученные материалы перспективны для дальнейшего применения в тканевой инженерии и биомедицине.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук № МК-1974.2019.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Croisier, F.; Jerome, C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *Eur. Polym. J.* 2013, 49, 780–792.
2. T. A. Akopova, P. S. Timashev, T. S. Demina, K. N. Bardakova, N. V. Minaev, V. F. Burdukovskii, G. V. Cherkaev, L. V. Vladimirov, A. V. Istomin, E. A. Svidchenko, N. M. Surin, V. N. Bagratashvili Solid-state synthesis of unsaturated chitosan derivatives to design 3D structures through two-photon-induced polymerization // *Mendeleev Communications*, 2015, V. 25. Pp. 280-282.
3. T.S. Demina, T.A. Akopova, L.V. Vladimirov, A.N. Zelenetskii, E.A. Markvicheva, Ch. Grandfils Polylactide-based microspheres prepared using solid-state copolymerized chitosan and D,L-lactide // *Materials Science and Engineering: C*, 2016, V. 59. P. 333-338.
4. T.S. Demina, D.S. Zaytseva-Zotova, T.A. Akopova, A.N. Zelenetskii, E.A. Markvicheva Macroporous hydrogels based on chitosan derivatives: preparation, characterization and in vitro evaluation // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. V. 134. №13. DOI: 10.1002/app.44651.
5. O.A. Romanova, T.H. Tenchurin, T.S. Demina, E.A. Sytina, A.D. Shepelev, S.G. Rudyak, O.I. Klein, S.V. Krashennnikov, E.I. Safronova, R.A. Kamyshinsky, V.G. Mamagulashvili, T.A. Akopova, S.N. Chvalun, A.A. Panteleyev Non-woven bilayered biodegradable chitosan-gelatin-poly lactide scaffold for bioengineering of tracheal epithelium // *Cell Proliferation*, 2019, e12598. <https://doi.org/10.1111/cpr.12598>.
6. I.D. Rosca, F. Watati, M. Uo Microparticle formation and its mechanism in single and double emulsion solvent evaporation // *J. Control. Release* 99 (2004) 271-280.

7. T.S. Demina, T.A. Akopova, L.V. Vladimirov, A.N. Zelenetskii, E.A. Markvicheva, Ch. Grandfils Poly lactide-based microspheres prepared using solid-state copolymerized chitosan and D,L-lactide // Materials Science and Engineering: C, 2016, V. 59. P. 333-338.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ И ПОРИСТОГО ПОЛИЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННОГО ПО МЕХАНИЗМУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННОГО КРЕЙЗИНГА
NANOCOMPOSITE MATERIALS ON THE BASIS OF CALCIUM AND MAGNESIUM PHOSPHATES AND THE POROUS POLYLACTIDE OBTAINED VIA DELOCALIZED SOLVENT CRAZING

Поцелеев В.В.¹, Иванова О.А.¹, Трофимчук Е.С.¹, Москвина М.А.¹, Демина В.А.², Седуш Н.Г.², Никонорова Н.И.¹

Potseleev V.V., Ivanova O.A., Trofimchuk E.S., Moskvina M.A., Demina V.A., Sedush N.G., Nikonorova N.I.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, potseleev01@yandex.ru

² Россия, Научно-исследовательский центр "Курчатовский институт", nsedush@gmail.com

Актуальной проблемой современной медицины является разработка материалов для устранения костных дефектов, которые могут быть вызваны как механическими повреждениями, так и различными заболеваниями. Кость представляет собой органоминеральный композит. В связи с этим, важной задачей становится синтез материала, представляющего собой систему «органическая основа – минеральная составляющая», который должен быть нетоксичным, биосовместимым, биоразлагаемым и биоактивным, то есть способствовать нарастанию костной ткани. К органической матрице, удовлетворяющей перечисленным требованиям, можно отнести биоразлагаемый полимер полилактид (ПЛ).

Ранее было показано [1], что одноосная деформация аморфных пленок ПЛ в водно-этанольных растворах с содержанием этанола более 35 мас.% происходит по механизму классического крейзинга и сопровождается формированием высокодисперсной фибриллярно-пористой структуры, характеризующейся межфибрилярным расстоянием ~40 нм. На основе таких пористых матриц ПЛ были получены наноконпозиты, содержащие различные формы биологически активных фосфатов кальция (брушит, гидроксиапатит) [2], которые показывали низкую цитотоксичность и способствовали процессам пролиферации и дифференциации остеобластов [3]. В данной работе исследовали возможность реализации другого механизма – делокализованного крейзинга, развитие которого характерно для частично кристаллических полимеров (например, полиолефинов) [4]. Основным условием реализации делокализованного крейзинга является структурная неоднородность полимера на микроуровне и значительное различие механических свойств аморфной и кристаллической фаз. В этом случае формирование фибриллярно-пористой структуры происходит в межкристаллитных областях одновременно по всему объему образца. Особенность данного механизма заключается в том, что после удаления жидкой среды в полимерном образце сохраняется открыто-пористая структура, в которой можно осуществить синтез целевых биологически активных неорганических веществ.

Цель данной работы заключалась в исследовании особенностей деформационного поведения частично кристаллической пленки ПЛ в среде этанола, определении условий развития деформации по механизму делокализованного крейзинга, а также в использовании полученных пористых ПЛ матриц для проведения в них реакций образования и кристаллизации фосфатов кальция и магния и получения биоактивных наноконпозитионных

материалов.

В работе использовали пленки толщиной 80-85 мкм, полученные из гранул ПЛ марки 4032D ($M_w=170$ кДа, $M_w/M_n=1,8$) методом горячего прессования с быстрым закаливанием. Кристаллизацию исходных аморфных полимерных пленок осуществляли в среде этанола при 50°C в течение 1 часа. Методом ДСК была установлена степень кристалличности ПЛ, которая составила 40-45%. Рентгенографическим методом был определен средний размер кристаллитов полимера – около 11 нм. Деформацию частично кристаллических пленок ПЛ осуществляли в среде этанола при комнатной температуре. При этом для растяжения использовали «влажные» образцы, т.е. содержащие 9-12 мас.% этанола. Именно для таких пленок ПЛ, которые в аморфных областях содержат этанол, снижающий температуру стеклования полимера, удается реализовать необходимое условие для осуществления делокализованного механизма, а именно, сочетание жестких кристаллитов (модуль составляет несколько гигапаскалей) и достаточно мягких, находящихся в высокоэластическом состоянии, аморфных областей (модуль составляет несколько мегапаскалей).

Обнаружены большие обратимые деформации для полученных кристаллических образцов ПЛ при их растяжении в этаноле (рис.1). Величина усадки в продольном направлении достигала 70-80%. При этом сам процесс растяжения сопровождался увеличением объема, и максимальное значение объемной пористости составило более 40 об.% (рис.2).

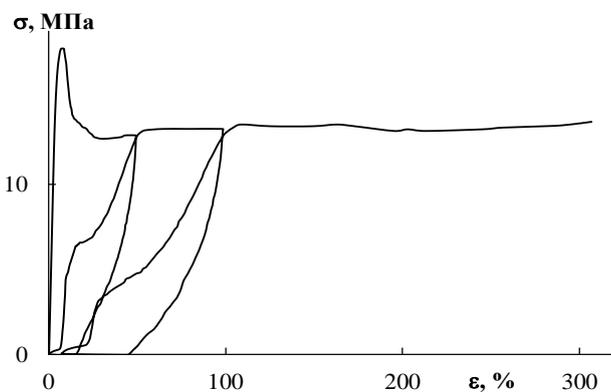


Рис.1 Динамометрическая кривая кристаллической пленки ПЛ, полученной при одноосном растяжении в этаноле в циклическом режиме нагружения.

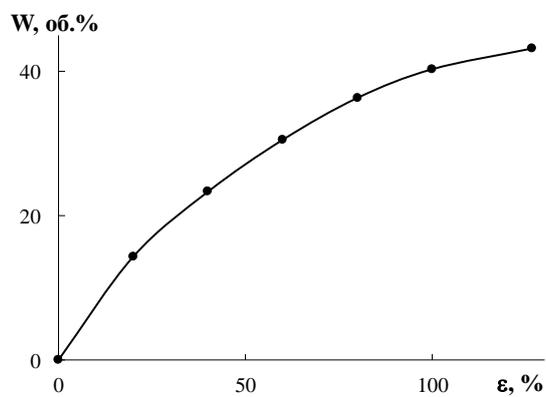


Рис.2 Зависимость эффективной объемной пористости кристаллической пленки ПЛ от ее степени деформации в среде этанола.

Полученные пористые пленки на основе ПЛ были исследованы методами электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (рис.3).

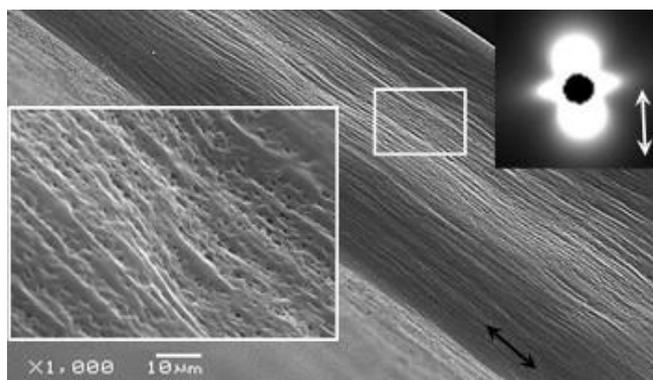


Рис.3 СЭМ-микрофотография хрупкого скола и картина МУРР (на вставке) кристаллической пленки ПЛ, деформированной на 100% в среде этанола. Прямоугольником обозначена область, увеличенная в 3,5 раза. Стрелка указывает направление растяжения.

Представленная на вставке картина рассеяния имеет характерный вид для полимеров, деформированных по механизму делокализованного крейзинга – наблюдается интенсивное рассеяние рентгеновского излучения в форме веера на меридиане, обусловленное дифракцией рентгеновских лучей на системе крейзов, и существенно менее интенсивное рассеяние, вытянутое в экваториальном направлении, от разобщенных и соединяющих стенки крейзов фибрилл. Ширина пор и диаметр фибрилл, определенные из кривых распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения, составили порядка 10-20 нм. Однако на СЭМ-микрофотографии видно, что внутри пленки также обнаруживаются поры субмикронного уровня (сотни нанометров), которые, по-видимому, образуются в результате протекания в неравновесных условиях фронтальной кристаллизации полимера от поверхности пленки к ее центральной части, т.е. по мере диффузии этанола в объем.

Необходимо отметить, что после высушивания деформированных образцов ПЛ в изометрических условиях они становились молочно-белыми и оставались стабильными (величина усадки в продольном направлении не превышала 12%) и проницаемыми для жидких сред. Они легко по всему объему прокрашивались растворами красителей судана в н-гептане и родамина С в этаноле при погружении в растворы красителей на 15 с. Таким образом, в работе впервые показана возможность реализации механизма делокализованного крейзинга для полилактида, обладающего достаточно высокой температурой стеклования (значительно выше температуры проведения эксперимента). Это позволило получить стабильные материалы на основе ПЛ с открытой нанопористой структурой, которые были использованы в работе в качестве органической основы для создания нанокпозиционных материалов, содержащих фосфаты кальция и магния.

Полученные пористые матрицы из ПЛ использовали в качестве матриц для проведения в них реакции осаждения фосфатов кальция и магния по реакции обмена при pH=5-6 и комнатной температуре по методу противоточной диффузии. Для этого предварительно полученную пористую пленку зажимали между диализными ячейками, которые затем наполняли исходными реагентами: 0,5 М водными растворами гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и нитратов кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ или магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. При таком способе реагенты диффундируют в объем полимерной матрицы с противоположных сторон и взаимодействуют в определенной реакционной зоне, ширина и положение которой определяется соотношением скоростей диффузии и химической реакции. Время реакции осаждения составило 24 часа. По окончании процесса полученную пленку композита промывали деионизированной водой и высушивали до постоянной массы.

Были изучены морфология и фазовый состав полученных композитов, а также проведено сравнение с характеристиками порошка, осажденного в тех же условиях в свободном объеме. На рис.4 представлены дифрактограммы двух композитов, содержащих фосфаты кальция и

магния, в сравнении с дифрактограммой полилактида.

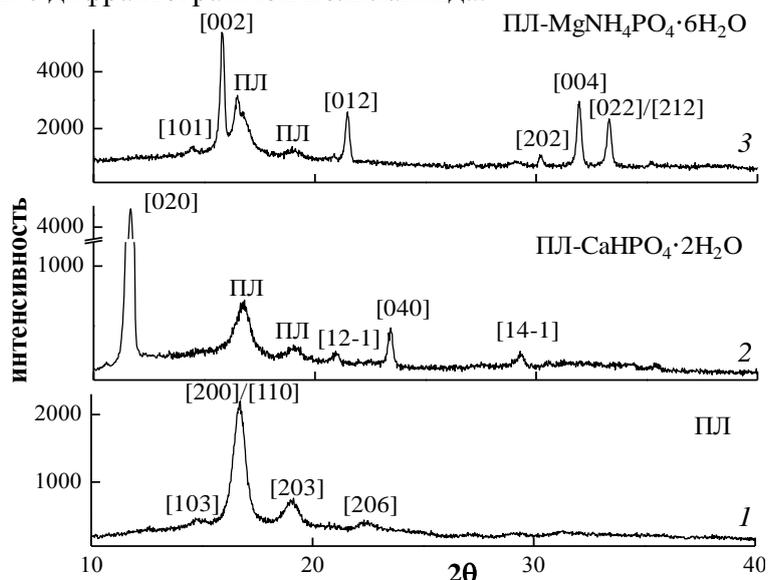


Рис.4 Дифрактограммы (1) пористого частично кристаллического ПЛ, деформированного на 100% в среде этанола, и содержащего фосфаты (2) кальция или (3) магния.

При соотнесении экспериментальных рефлексов с табличными значениями можно сделать вывод, что основными кристаллическими фазами в композитах являются брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и струвит $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Размер кристаллитов (ОКР), рассчитанный по формуле Шеррера, для фосфатов в пленке ПЛ примерно одинаков и составил порядка 30 нм, что существенно меньше, чем в порошковых образцах, где ОКР – более 100 нм.

Методом термогравиметрического анализа (ТГА) было определено содержание неорганического компонента (фосфатов) в полученных композиционных материалах (рис.5). Известно, что $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нагреве ступенчато превращаются в пирофосфаты $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, соответственно. При этом матрица ПЛ в процессе нагревания на воздухе полностью сгорает в области температур 300-400°C. Массовая доля остатков после нагрева композитов составила 23 мас.% для кальция содержащего материала и 14 мас.% для магний содержащего материала. Пересчет на исходные формы фосфатов позволил определить, что исходные композиты содержали 31 мас.% брушита и 26 мас.% струвита.

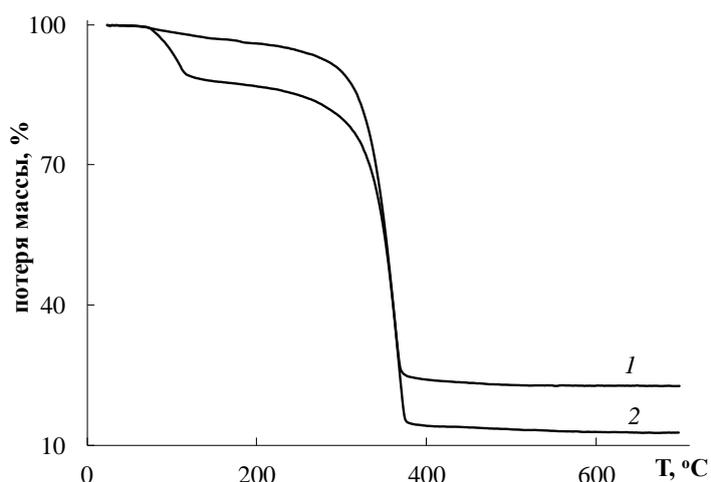


Рис.5 Кривые ТГА композитов на основе частично кристаллического ПЛ, деформированного на 100% в среде этанола, и содержащего фосфаты (1) кальция или (2) магния.

Морфология полученных композитов была исследована методом сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) (рис.6).

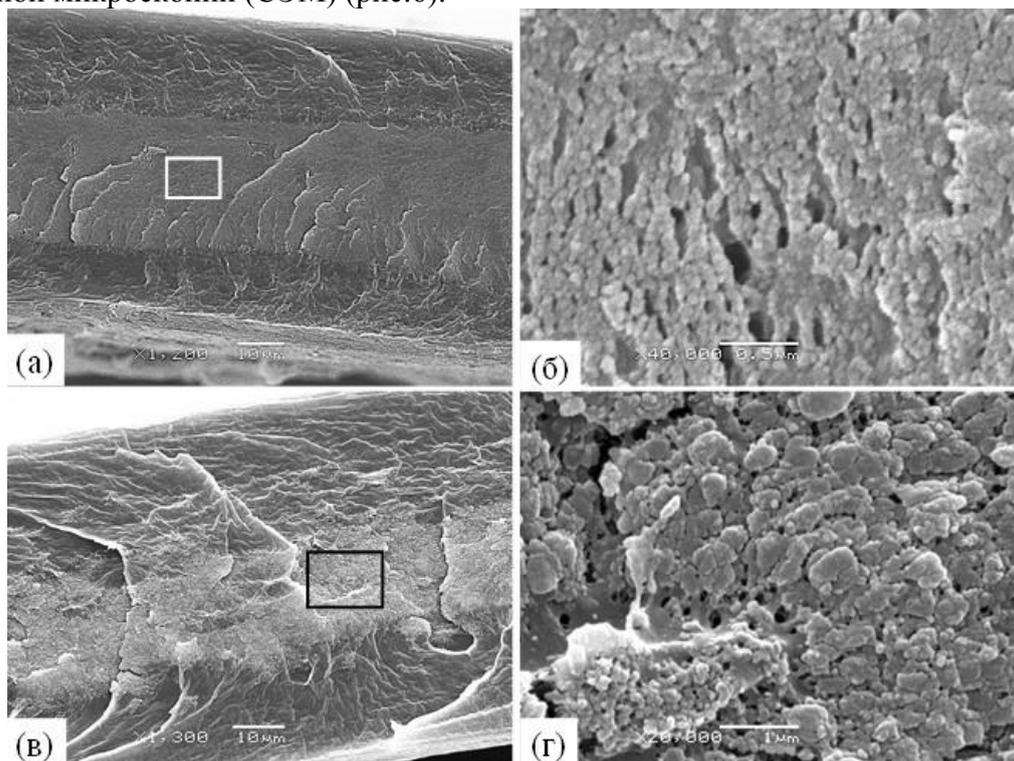


Рис.6 СЭМ-микрофотографии композитов на основе частично кристаллического PLL, деформированного на 100% в среде этанола, и содержащего фосфаты (а, б) кальция или (в, г) магния. Микрофотографии (б) и (г) являются увеличенными изображениями областей, отмеченных прямоугольной областью на микрофотографиях (а) и (в), соответственно.

Обнаружено, что фаза фосфата кальция локализована в центральной части полимерной матрицы в виде достаточно широкого слоя толщиной примерно 30 мкм (рис.6а), который состоит из мелких сферических частиц диаметром примерно 50 нм, плотно прилегающих друг к другу (рис.6б). Фаза фосфата магния также локализована в объеме полимерной матрицы (рис.6в). Толщина этого слоя составила примерно 20 мкм, однако были обнаружены частицы наполнителя и вне слоя (отдельные сателлиты). Сам слой состоит из частиц различного диаметра – от очень крупных агрегатов диаметром более 500 нм, до мелких сферических частиц диаметром 50-150 нм (рис.6г). Необходимо отметить, что в полученных композитах сохраняются остатки пор субмикронного уровня, которые ранее наблюдали в исходной полимерной матрице.

Таким образом, в данной работе был предложен подход для получения наноконпозиционных материалов на основе частично кристаллической пленки полилактида, пористая структура которой формировалась по механизму делокализованного крейзинга, и неорганической фазы – брушита и струвита, которые являются биоактивными прекурсорами при формировании костной ткани. Содержание компонентов неорганической природы может достигать 25-30 мас.% при сохранении целостности пленочного композита. Установлено, что проведение синтеза фосфатов в порах подобной полимерной матрицы позволяет контролировать размер их кристаллитов, который для брушита и струвита составил около 30 нм. При этом морфология полученных композитов определяется структурой пористой полимерной матрицы и методом доставки исходных реагентов в объем PLL (противоточная диффузия).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-17016.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Grokhovskaya T.E., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Sedush N.G., Dorovatovskii P.V., Ivanova O.A., Rukhlya E.G., Volynskii A.L., Chvalun S.N., Cold crystallization of glassy polylactide during solvent crazing//ACS applied materials & interfaces, 2017, V. 9, № 39, P. 34325-34336.
2. Трофимчук Е.С., Ефимов А.В., Москвина М.А., Иванова О.А., Никонорова Н.И., Зезин С.Б., Бакиров А.В., Волынский А.Л., Наноккомпозиты на основе пористого полилактида, полученного по механизму крейзинга в водно-этанольных растворах, и фосфатов кальция//Высокомолек. соед. А, 2018, Т. 60, № 5 ПРИЛОЖЕНИЕ, С. S3–S12.
3. Fadeeva I., Trofimchuk E., Giretova M., Mal'tsev D., Nikonorova N., Fomin A., Rau J., Medvecky L., Barinov S., Novel approach to obtain composite poly-L-lactide based films blended with starch and calcium phosphates and their bioactive properties//Biomedical Physics & Engineering Express, 2015, V. 1, № 4, P. 045011.
4. Dudnik A.O., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Rukhlya E.G., Nikitin L.N., Yaminsky I.V., Volynskii A.L., Evolution of the Nanoporous Structure of High-Density Polyethylene during Drawing in Supercritical Carbon Dioxide//Macromolecules, 2018, V. 51, № 3, P. 1129–1140.

ДВУХСЛОЙНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И КОЛЛАГЕНА ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ TWO-LAYER POLYMERIC MATRIX BASED ON SODIUM ALGINATE AND COLLAGEN TO REPLACE THE COATS

Радькова Е.А.¹, Тетерина А.Ю.¹, Соловьёва Е.В.², Баранов О.В.¹, Комлев В.С.¹
Radkova E.A., Teterina A.Yu., Solovieva E.V., Baranov O.V., Komlev V.S.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект 49

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, Москва

Прогрессивное увеличение количества больных сахарным диабетом (СД) неизбежно приводит к значительному росту пациентов с его поздними осложнениями. В связи с этим современное консервативное лечение хронических раневых дефектов нижних конечностей и предотвращение возможной ампутации остается актуальным в современной медицине. Гибель кожных покровов значительной площади и «изъятие» кожи для трансплантации сопровождаются развитием множества осложнений, в частности инфекций, потерей белка, электролитов, воды, плазмы, патологической регенерацией [1]. Поскольку лечение обширных кожных дефектов требует использования кожи или ее искусственных эквивалентов, в последние годы были проведены многочисленные исследования их применения и разработки. Однако до сих пор не создан универсальный носитель клеточных структур, который бы обладал биосовместимостью, абсорбционной способностью в отношении раневого экссудата, предотвращал инфицирование, создавал оптимальную микросреду для регенерации раны, был проницаемым для воды и воздуха, но не высушивал дна раны, был эластичным, моделировал поверхность со сложным рельефом [2]. В настоящее время стало очевидным, что наилучшие результаты в оптимизации процессов восстановления и регенерации кожных травм и дефектов возможно, при использовании полимеров природного происхождения, которые способны осуществлять контроль синтеза и ориентации волокнистых структур [3]. Комбинация таких полимеров с факторами роста позволяет контролировать образование грануляций, ускорять эпителизацию кожных дефектов, получать соединительную ткань, мало отличающуюся от

окружающей здоровой кожи. Основным материалом для подобных матриц является коллаген – основной белок внеклеточного дермального слоя [4]. Благодаря своим биологическим свойствам коллаген ускоряет заживление ран и усиливает адгезию тромбоцитов. Альтернативой для тканевой инженерии и реконструкции кожных покровов стало применение биополимеров растительного происхождения, благодаря их высокой биосовместимости и исключительной безопасности по сравнению с биополимерами животного происхождения [5,6]. Для создания полного биоинженерного эквивалента кожи необходим клеточный носитель, в котором обитают фибробласты, а мультипотентные стромальные клетки служат основой для кератиноцитов, образующих многослойный эпидермис на своей поверхности, при культивировании *in vitro* [7,8]. Для подобных целей в качестве основного компонента наиболее интересным кажется альгинат натрия, который обладает уникальными свойствами, позволяющими ему образовывать прочные трехмерные матрицы различных структур и широко применяться для регенерации других видов ткани.

В данной работе в качестве матрикса были использованы биоразлагаемые полимеры растительного и животного происхождения – альгинат натрия и коллаген. Создание двухслойной структуры скаффолда с разной архитектурой поверхностей позволяет воссоздать основные функции кожного покрова – верхний, беспористый слой обеспечивает защитную и барьерную функции от факторов внешней среды, обеспечивает поддержание постоянной температуры, задерживает испарение воды; пористая структура второго слоя матрикса с сетью взаимосвязанных пор обеспечивает быструю васкуляризацию и образование соединительной ткани дермы. Комбинирование таких материалов может стать платформой для адресной доставки в зону поражения антибактериальных препаратов, обеспечивая пролонгированную локальную терапию, исключая, таким образом, побочные осложнения. Процесс насыщения препаратом должен быть организован таким образом, чтобы впоследствии его высвобождение, происходящее одновременно с деградацией носителя, приводило к наличию эффективных концентраций в зоне поражения. Включение факторов роста в пористую структуру материала обеспечит активное прорастание сосудов ткани реципиента и, возможно, образование сосудистого русла *de novo*. Адаптация таких материалов для аддитивных технологий, а именно, гелевой 3D-печати композиционных конструктов, позволит приблизиться к персонализированной медицине.

В процессе создания биополимерных матриц было установлено, что физические параметры (пористость, диаметр пор) регулируются объемом дополнительных компонентов, вносимых в систему при изготовлении. Прочность или биodeградация губчатых альгинатных матриц с одной стороны и биосовместимость с другой, являются главными вопросами, от решения которых зависит качество получаемого матрикса. Поскольку и прочность, и токсичность определяются используемым сшивающим агентом, то нами было исследовано несколько известных катионов, обладающих способностью сшивать альгинаты, связывая D-маннуриновую и L-гулуриновую кислоты в блоки. Установлено, что скорость биodeградации/прочности губчатых матриц, в зависимости от используемого для сшивки катиона, усиливается в ряду Ca^{2+} (рис. 1).

Были получены базовые губчатые матрицы на основе чистого коллагена (для использования в качестве эталонных стандартов) и разработаны основы получения двухслойных губчатых матриц на основе альгината натрия и коллагена (рис.2). Основные факторы, влияющие на микроструктуру матриц, определялись в зависимости от соотношения компонентов системы: состава и дисперсии компонентов, концентрации альгината, pH суспензии, состава и соотношения сшивающих ионов (кальция, бария, стронция и магния), а также условий проведения процесса, включая степень пенообразования, температуру фиксации (-5, -10, -20, -50, -180 ° C) и присутствие поверхностно-активных веществ, наиболее эффективных в этой системе (sodium lauryl sulfate).

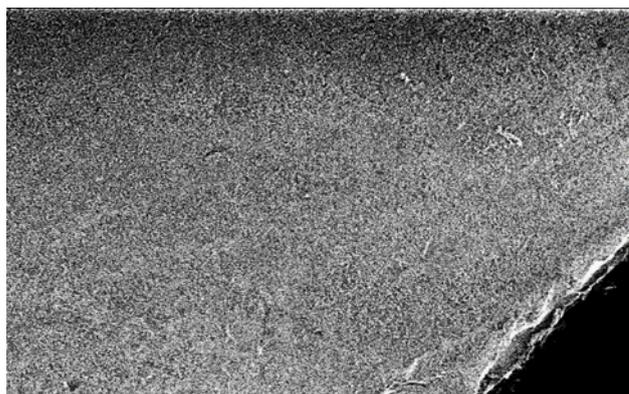


Рис.1 Микроструктура поверхности верхнего, «пленочного» материала на основе альгината натрия, сшитого катионами бария.

Из всех исследованных сшивающих ионов только катионы Ba^{2+} обеспечивают сочетание биосовместимости двухкомпонентных матриц с требуемыми прочностными характеристиками. Использование катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} приводит к образованию губчатых матриц с высокой скоростью деградации, которая увеличивается при культивировании на них клеточных культур. Катионы Si^{2+} , обеспечивают необходимую прочность полученных матриц, но при этом обладают низкой биосовместимостью с фибробластами кожи. Таким образом, разработанная методика позволяет получить композиционные двухслойные альгинатно-коллагеновые материалы с содержанием альгината 100%, 85% и 50% и коллагена 0%, 15%, 50% и 100% соответственно с оптимальными прочностными и биологическими характеристиками.

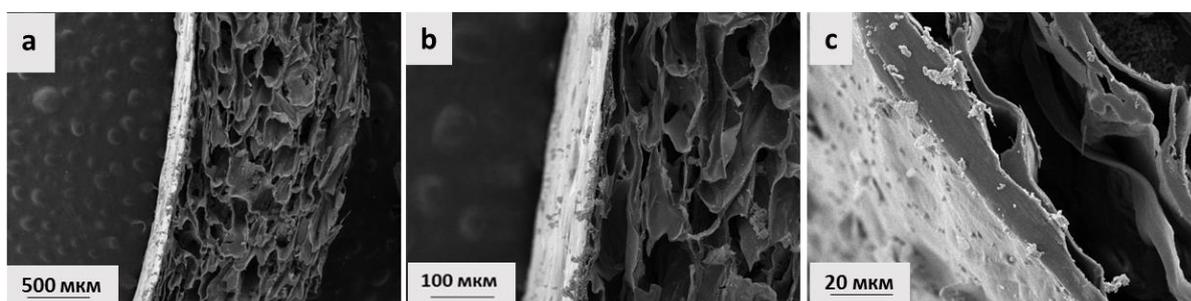


Рис.2 Микроструктура двухслойного матрикса на основе альгината натрия и коллагена концентрации (AL\CL 85\15), сшитого катионами бария и глутаровым альдегидом.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-33-70042 мол_а_мос.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. MacNeil S., Progress and opportunities for tissue-engineered skin // Nature. 2007. Vol. 445. P. 874–880.
2. Jayarama Reddy V., S. Radhakrishnan, R. Ravichandran, S. Mukherjee, R. Balamurugan, S. Sundarajan, S. Ramakrishna. Nanofibrous structured biomimetic strategies for skin tissue regeneration // Wound Repair Regen. 2013. Vol. 21. P. 1–16.
3. Fratzl P., Misof K., Zizak I., Rapp G., Amenitsch H., Bernstorff S. Fibrillar structure and mechanical properties of collagen // J. Struct. Biol. 1998. Vol.122. P.119-122.
4. Katsen-Globa A., Meiser I., Petrenko Y.A., Ivanov R.V., Lozinsky V.I., Zimmermann H., Petrenko A.Y. Towards ready-to-use 3-D scaffolds for regenerative medicine: adhesion-based cryopreservation of human mesenchymal stem cells attached and spread within alginate–gelatin cryogel scaffolds // J. Mater. Sci.—Mater. Med. 2014. Vol. 25. P.857-871.

5. Quraishi S., Martins M., Barros A.A., Gurikov P., Raman S., Smirnova I., Duarte A.R.C., Reis R.L. Preparation of macroporous alginate-based aerogels for biomedical applications // J. Supercrit. Fluids. 2015.
6. Mohandas A., Nimal T.R., Das V., Shankarappa S.A., Biswas R., Jayakumar R. Drug loaded bi-layered sponge for wound management in hyperfibrinolytic conditions // J. Mater. Chem. B. 2015. Vol. 3. P.5795.
7. Kempf M., Miyamura Y., Liu P., Chen A., Nakamura H., Shimizu H., Tabata Y., Kimble R., McMillan. A denatured collagen microfiber scaffold seeded with human fibroblasts and keratinocytes for skin grafting // J. Biomaterials. 2011. Vol. 32. (21). P. 4782-92.
8. Shevchenko R., James S.L., James S.E. A review of tissue-engineered skin bioconstructs available for skin reconstruction // J. R. Soc. Interface. 2010. Vol.6 7(43). P. 229-58.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА ГРУППЫ Ti-Ni-Ta
ЭЛЕКТРО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
RESEARCH OF THE CORROSION RESISTANCE OF THE ALLOY OF THE Ti-Ni-Ta
GROUP BY ELECTRO-CHEMICAL METHOD**

Сергиенко К.В.
Sergienko K.V.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ksergienko@imet.ac.ru*

Разработка и внедрение новых материалов обычно преследует цели повышения ряда свойств, выгодных с точки зрения предполагаемой эксплуатации. Для применения сплавов в медицине [1-6] необходимо быть уверенным в высокой коррозионной стойкости. В мире ведутся множественные разработки и поиски материалов, способных заменить нитинол, ставшим базовым сплавом с эффектом памяти формы на долгие годы, который имеет известный недостаток в виде выхода ионов никеля. Отмечено, что добавление 1-3% тантала в сплав повышает его коррозионные свойства. В данной работе проведены исследования легированного нитинола 4-10% танталом.

Для исследования коррозионной стойкости иммерсионным методом образцов было решено подобрать и приготовить растворы, кислотность и/или состав которых совпадали бы с кислотностью и составом физиологических жидкостей. Так как изучаемый сплав предполагается использовать в кровеносном русле, наиболее интересным является воспроизведение рН (7,34–7,43 норма) и состава плазмы крови.

Были использованы нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия и искусственная плазма. Все используемые реактивы были марки ОСЧ. Образцы каждого типа в виде отрезка проволоки массой 32,6 г помещали в полипропиленовые плоскодонные колбы, наполненные 100 мл выбранного раствора, и выдерживали в течение 30 дней при 37 °С, делая отборы проб через 6, 13, 21 и 30 дней, соответственно.

Для экспериментов использовались проволоки сплава Ti-Ni-Ta трех составов в 2-х состояниях: после поставки, после шлифовки. По истечении выбранного срока из растворов производили отбор проб для анализа. Анализ проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой с целью использования метода АЭС с ИНП (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой) для прямого одновременного определения титана, ниобия, циркония и тантала в буферных растворах.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов и обсуждении полученных результатов чл.-корр. РАН А.Г. Колмакову.

Работа выполнена при поддержке Совет по грантам Президента Российской Федерации (стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам

(Конкурс СП-2018)).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологодские чтения, 2010. С. 67-69
2. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.
3. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Kozlov V.A., Bunkin N.F., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Т. 29. № 3. С. 33.
4. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Leonov A.V., Kaplan M.A., Seryogin A.V., Konushkin S.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Myasnikova N.V. Formation and investigation of composite material silver–nitinol for medical purposes // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. С. 112-117.
5. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биodeградируемых биополимерных мембран на основе полилактида в водных растворах // Успехи современного естествознания. 2016. № 5. С. 43-46.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TiNbTaZr DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDIES of TI NB Ta Zr ALLOY SAMPLES

Сергиенко К.В., Севостьянов М.А., Михайлова А.В., Морозова Я.А.,
Конушкин С.В., Леонова Ю.О.

Sergiyenko K.V., Sevostyanov M.A., Mikhailova A.V., Morozova Y.A.,
Konushkin S.V., Leonova Yu.O.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук*

Дифференциальная сканирующая калориметрия – метод, применяемый для определения: температур при которых наблюдаются фазовые переходы, окислительной стабильности сплавов в различных средах и прочего. Данный метод основан на непрерывной регистрации разности теплового потока от образца и эталона или к образцу и эталону как функции температуры или времени, а также изменении массы образца при нагревании в соответствии с заданной программой в требуемой среде.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на измерении теплоты различных процессов в образце: химических реакций, фазовых переходов, переходов агрегатного состояния и измерении изменения массы. В данном методе теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени. Фиксируются так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в образце происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой измерения появляются площадка или изломы [1-5].

Обычный термический анализ обладает недостаточной чувствительностью. В случае незначительного теплового эффекта на единицу массы или при небольшом объеме по отношению к исследуемому образцу превращающейся фазы перегибы на термических кривых, соответствующих превращению, становятся едва заметными, на уровне погрешности, и такие превращения могут быть не обнаружены. Гораздо большей чувствительностью обладают дифференциальные методы, в основе которых лежит метод сравнения температур между измеряемым образцом и так называемым эталоном - термически стабильным материалом без фазовых переходов, с температурой плавления больше максимальной температуры, до которой проводится исследование.

Проведенные исследования данным методом были осуществлены на оборудовании фирмы Netzsch модели STA-409PC. Данное оборудование позволяет проводить исследования в диапазоне температур от 30 до 1400 °С, при этом точность измерения температуры не превышает 0,5 °С. При этом производится измерение массы образца с точностью до 2мкг. Имеется возможность применения в качестве среды как воздуха, так и инертных газов.

Несмотря на универсальность и многогранность метода, требуется проведение дополнительных исследований иными методами, так как метод дифференциальной сканирующей калориметрии дает определить лишь наличие фазового перехода при определенной температуре без учета природы перехода. Интерпретировать получаемые данные однозначно довольно сложно, однако полученная информация о температурах фазовых переходов, полученная методом, позволяет выбрать температуры, используемые при дальнейших исследованиях на иных методах, таких как спектрометрия, РФА и прочих.

В работе были проведены исследования образцов TiNbTaZr при температурах от 300 до 900 °С, так как ожидаются фазовые переходы в данном диапазоне, в среде аргона. На каждый состав было по 3 образца. Нагрев проводился со скоростью 10 °С в минуту. Масса образцов по 50 мг.

По полученным данным можно сделать вывод, что в каждом составе имеется в исследуемом диапазоне температур два фазовых перехода: первый начинается при температуре немногим ниже 600 °С, второй – около 700 °С. Температуры фазовых переходов отличаются у каждого сплава незначительно.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (идентификатор субсидии RFMEFI60417X0196).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

6. Марчук М. С., Мутылина И. Н. Биосовместимые материалы, применяемые для изготовления стентов (обзор) // Вологдинские чтения, 2010. С. 67-69
7. Федотов А.Ю., Севостьянов М.А., Сергиенко К.В., Тетерина А.Ю., Цванг Ф.М., Егоров А.А., Комлев В.С., Колмаков А.Г., Баринов С.М. Пленки на основе хитозана с лекарственными препаратами // Материаловедение. 2014. № 2. С. 15-18.
8. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Kozlov V.A., Bunkin N.F., Shkirin A.V., Gudkov S.V. Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2018. Т. 29. № 3. С. 33.
9. Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergiyenko K.V., Leonov A.V., Kaplan M.A., Seryogin A.V., Konushkin S.V., Sevostyanov M.A., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Myasnikova N.V. Formation and investigation of composite material silver–nitinol for medical purposes // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. Т. 8. № 1. С. 112-117.
10. Севостьянов М.А., Баикин А.С., Насакина Е.О., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Конушкин С.В., Хватов А.В., Тертышная Ю.В., Колмаков А.Г. Кинетика высвобождения антибиотика линкомицин из биodeградируемых биополимерных мембран на основе

**СТАРЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И КЕРАТИНА
DESTRUCTION COMPOSITION MATERIALS BASED ON THERMOPLASTIC POLYMERS
AND KERATIN**

Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Прут Э.В.

Smykovskaya R.S., Kuznetsova O.P., Prut E.V.

Россия, Москва, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н.

Семенова Российской академии наук, sunrina29@yandex.ru

В последние годы одним из основных классов высокоэффективных инженерных материалов, помимо металлов, сплавов и керамики, являются полимерные композитные материалы.

Современный подход к разработке полимерных композиций заключается в получении материалов, которые сохраняют свои характеристики только в течение периода эксплуатации, после чего под действием окружающей среды подвергаются деструкции и включаются в процессы метаболизма природных биосистем.

Куриные перья, миллионы тон которых ежегодно выбрасываются как биологические отходы, представляют собой мало изученный источник недорогого сырья, для создания новых композиционных материалов.

В настоящей работе было исследовано старение композитов на основе двух типов полимерных матриц - полиэтилена (ПЭ) марки ELITE™ 5230G и сэвилена (СЭВА) марки 12508-150, содержащих в качестве наполнителя кератин на основе белкового концентрата из куриного пера с размером частиц от 0.1 до 0.63 мм.

Композиты ПЭ/кератин и СЭВА/кератин получали в смесителе Brabender® (Германия) при температуре 130°C и скорости вращения ротора 100 об/мин в течение 10 мин. Содержание кератина в композитах варьировали от 10 до 40 мас.ч.

Для изучения биоразлагаемости композитов в условиях, моделирующих процессы, происходящие в окружающей среде, исследуемые образцы экспонировали в почве с pH = 6-7, предназначенной для выращивания растений, и выдерживали в термостате при комнатной температуре. Скорость биодеструкции контролировали по потере массы образцов, взвешивая их через определенные промежутки времени.

На рис. 1а представлено изменение массы образцов для композитов СЭВА/кератин с различным соотношением компонентов и дисперсностью кератина $0.100 < d < 0.315$ мм. Определено, что соотношение компонентов не влияет на вид кривых, с увеличением содержания кератина в смеси потеря массы образца после проведения определенного срока в почве увеличивается. Допустим, что процесс биодеструкции протекает по мономолекулярному механизму и описывается соответствующим уравнением, то кривые будут иметь линейный вид (рис. 1б). Следует отметить, что аналогичная картина наблюдалась и для композита ПЭ/кератин.

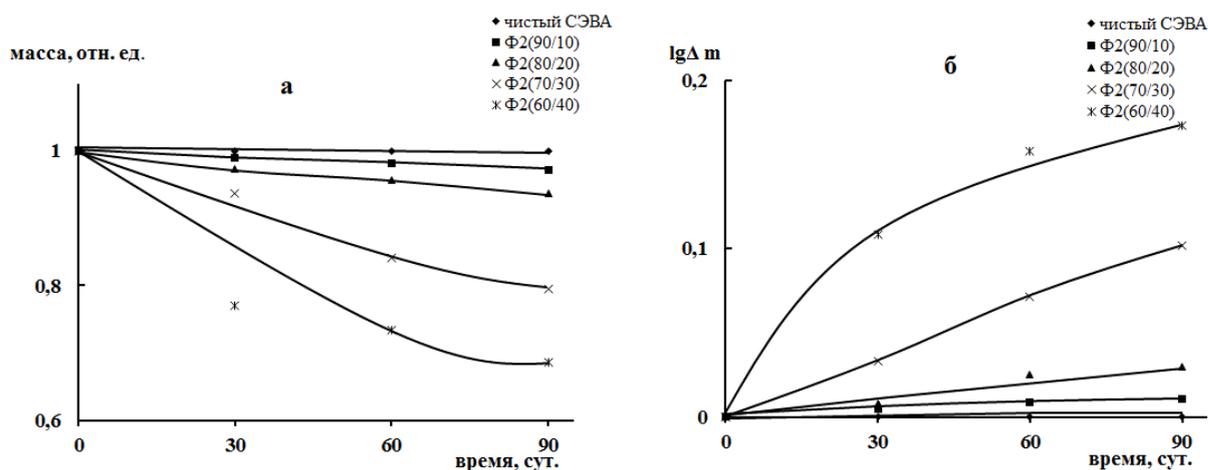


Рис.1 Зависимости потери массы (а) и логарифма потери массы (б) композиций СЭВА/кератин с размером частиц $0.100 < d < 0.315$ мм от времени экспонирования в почве.

Таким образом можно предположить, что деструкция композиций описывается мономолекулярным механизмом независимо от матрицы. При этом скорость деструкции для композиций СЭВА/кератин примерно в 2 раза выше по сравнению с композициями ПЭ/кератин (рис.2), что обусловлено наличием у сэвилена реакционноспособных групп.

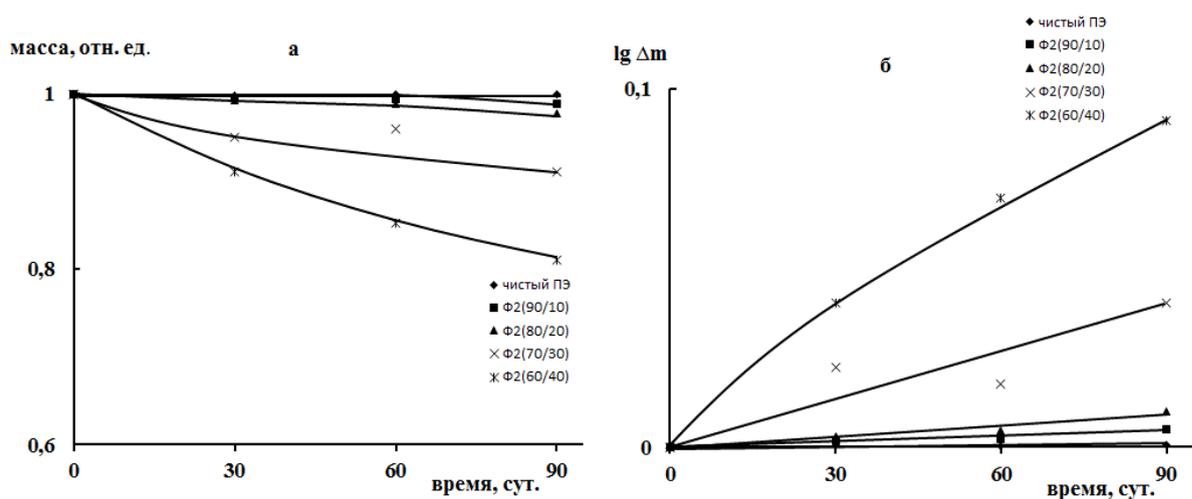


Рис.2 Зависимости потери массы (а) и логарифма потери массы (б) композиций ПЭ/кератин с размером частиц $0.100 < d < 0.315$ мм от времени экспонирования в почве.

Работа выполнена в рамках Государственного задания, № гос. регистрации: АААА-А17-117040610309-0.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. Под ред. Лонг Ю. СПб.: Научные основы и технологии. 2013.
2. Э.В. Прут, Р.С. Смыковская, О.П. Кузнецова, Ю.И. Дерябина, В.Г. Волик, А.А. Берлин. Доклады Академии наук. 2017. Т. 473. № 3. С. 317.

3. Э.В. Прут, Р.С. Смыковская, О.П. Кузнецова, Д.В. Соломатин, Ю.И. Дерябина, Е.П. Исакова. Вестник Тверского Государственного Университета (ТвГУ). Серия «Химия». 2017. № 2. С. 39.

**СВЯЗЫВАНИЕ ТЕКСТИЛЬНОГО КИСЛОТНОГО КРАСИТЕЛЯ КОМПОЗИТНЫМ
БИОСОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ХИТОЗАНА
BINDING OF THE TEXTILE ACIDIC DYE BY THE COMPOSITE BIOSORBENT BASED ON
POLYVINYL ALCOHOL AND CHITOSAN**

Ульябаева Г.Р.^{1,2}, Кильдеева Н.Р.², Подорожко Е.А.¹, Лозинский В.И.¹

Ulyabaeva G.R., Kil'deeva N.R., Podorozko E.A., Lozinsky V.I.

¹ Россия, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина

² Россия, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
gulnaz_ulyabaeva@mail.ru

Воду для фармацевтических целей (вода очищенная, вода для инъекций) готовят из питьевой воды, источником которой является природная вода. Процессы реабилитации природных вод и водоподготовка на фармацевтических производствах основываются на извлечении из растворов различных загрязнений, в том числе, соединений сложного химического состава [1]. Для этих технологий целесообразно использовать хемосорбенты, изготовленные из биосовместимых материалов. Наличие в хитозане (ХТ) функционально-активных аминогрупп позволяют получать на его основе сорбенты для извлечения загрязнителей неорганической и органической природы. В этой связи целью данной работы было получение нового эффективного композитного сорбента, представляющего собой криогель поливинилового спирта (ПВС), наполненный микрочастицами хитозана.

Криогели ПВС – макропористые гелевые матрицы, получаемые путем замораживания концентрированных растворов данного полимера, их выдерживания в замороженном состоянии и последующего оттаивания. Для улучшения эксплуатационных свойств и придания им новых специфичных свойств в систему часто вводят наполнители и/или различные модификаторы, например другой полимер, в результате чего конечный материал будет сочетать свойства обоих высокомолекулярных компонентов. Полисахарид хитозан является специфичным сорбентом для ионов тяжелых металлов, различных органических соединений, таких как красители и лекарственные вещества. Объединение свойств хитозана и поливинилового спирта в составе криогеля позволяет получить новый материал с крупнопористой структурой и высокоразвитой поверхностью, что открывает перспективы создания биосорбентов с заданными транспортными свойствами или же систем с контролируемым выделением лекарственных соединений. Ранее было описано [2,3] получение криогелей ПВС-ХТ методом криотропного гелеобразования на основе смешанных водных растворов ПВС (ММ 86 кДа) и хлоргидрата хитозана (ММ 45.6 кДа) при соотношении полимеров 1:1 и 2:1. Для перевода водорастворимого хлоргидрата хитозана в нерастворимую форму хитозана-основания полученные криогели инкубировали в парах аммиака и дополнительно обрабатывали 0,1N раствором NaOH. В результате получали макропористый композитный криогель ПВС, где хитозан был включен в виде микрочастиц активного дисперсного наполнителя; диаметр таких частиц был от 2 до 5 мкм.

Изучение сорбционных свойств криогелей по отношению к ионам меди показало, что криогели ПВС-ХТ обладают высокой сорбционной активностью и скоростью достижения сорбционного равновесия. Значение предельной адсорбции $A_{\text{равн}}$ составило 5,3 – 5,6 ммоль $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$ хитозана, что соответствовало теоретически возможной сорбционной емкости, тогда как предельная сорбционная емкость порошкового хитозана достигала лишь 3,6 ммоль $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$.

При этом, в случае проведения сорбции из растворов ионов меди низкой концентрации от 0,005 до 0,050 моль/л степень извлечения достигала 97-100%, что соответствует нормам ПДК [4]. Таким образом, показано, что криогели ПВС-ХТ могут эффективно применяться для доочистки питьевых вод от ионов тяжелых металлов.

Однако природные воды могут содержать не только ионы тяжелых металлов, но и сложные органические соединения, как например красители, которые попадают в водоемы со сточными водами текстильных предприятий. Продукты, образующиеся в результате химических реакций с синтетическими красителями, могут оставаться в окружающей среде и природных водоемах длительное время, оказывая негативное воздействие на экологическую обстановку. Даже низкая концентрация красителя в воде вызывает изменение ее оптических характеристик и может снизить фотосинтетическую активность водорослей, затрудняя проникновение света и кислорода. Многие красители являются высокотоксичными и канцерогенными соединениями, и это представляет серьезную опасность для водных живых организмов и человека. ПДК таких красителей в зависимости их классификации и молекулярной массы лежат в пределах от 0,01 до 0,05 мг/л [5].

Кислотные красители – класс водорастворимых синтетических красителей, которые представляют собой соли ароматических сульфо- и карбоксильных кислот. Эти соединения применяются преимущественно для крашения белковых и полиамидных волокон и кожи, особо устойчивы к действию света. [6] В свою очередь, наличие сульфо- и карбоксильных групп обеспечивает взаимодействие таких красителей с аминогруппами хитозана, что и является предпосылкой для разработки соответствующих биосорбентов, включающих этот полиаминосахарид. Для изучения сорбционной способности криогелей ПВС-ХТ по отношению к кислотным текстильным красителям был выбран Кислотный красный 2Ж – КК2Ж (рис. 1).

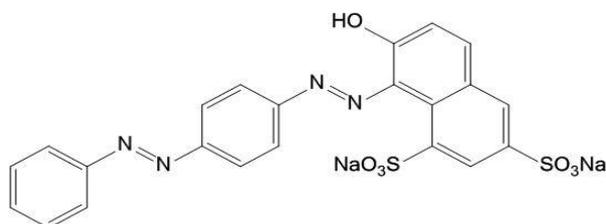


Рис.1 Структурная формула красителя Кислотный красный 2Ж (КК2Ж).

Для оценки сорбционных свойств измельченные образцы композитных криогелей ПВС-ХТ, полученных по ранее описанной методике [2,3], выдерживали в водных растворах красителя КК2Ж разной концентрации; pH таких растворов был 6,5-6,8. Процесс сорбции проводили при постоянном перемешивании и соотношении 120 мл раствора на 1 г сухого сорбента. Концентрацию красителя в жидкой фазе определяли спектрофотометрически с помощью спектрофотометра «Genesis 10S UV Vis» («Thermo Electron Corp.», США) по величине оптического поглощения при длине волны 512 нм. Через определенные промежутки времени определяли оптическую плотность и рассчитывали концентрацию красителя с использованием калибровочных кривых, построенных в день эксперимента. Результаты представляли в виде кинетических зависимостей (рис. 2 и 3).

Из полученных данных следует, что при соотношении ПВС:ХТ=2:1 в криогеле сорбционная емкость композита увеличивается почти в 2 раза, по сравнению с образцом ПВС:ХТ=1:1. Так же скорость достижения сорбционного равновесия зависит от состава композитного криогеля: чем выше содержание хитозана, тем ниже этот показатель. Это может быть связано с конформационными затруднениями и сложностью доступа крупных молекул красителя в плотную структуру композитных криогелей с более высоким содержанием

хитозана. Поэтому для дальнейшей работы был выбран криогель с содержанием в нем компонентов ПВС:ХТ=2:1.

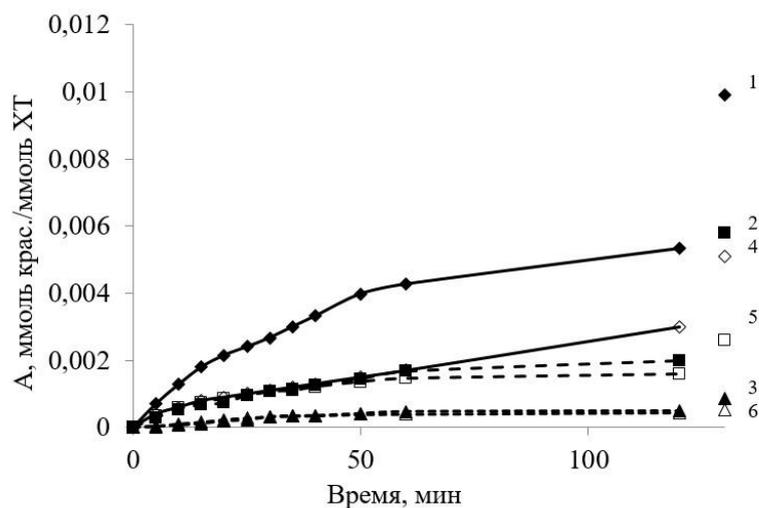


Рис.2 Кинетические кривые сорбции красителя КК2Ж композитными криогелями ПВС-ХТ с содержанием ПВС:ХТ=2:1 (1, 2, 3) и ПВС:ХТ=1:1 (4, 5, 6) из водных растворов с разной концентрацией сорбата: 1, 4 – 0,1 ммоль/л; 2, 5 – 0,05 ммоль/л; 3, 6 – 0,01 ммоль/л.

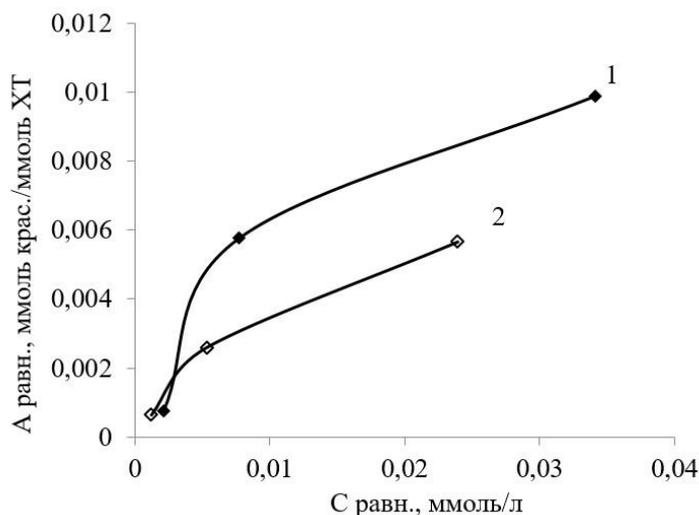


Рис.3 Изотермы сорбции красителя КК2Ж композитными криогелями ПВС-ХТ с содержанием ПВС:ХТ=2:1 (1) и ПВС:ХТ=1:1 (2).

С целью получения регенерируемых биосорбентов нами был проведен процесс сшивки криогелей ПВС-ХТ. Это необходимо для многократного использования сорбента в кислых средах, поскольку немодифицированный хитозан является кислоторастворимым. Для этого готовые криогели выдерживали в водном растворе простейшего диальдегида щавелевой кислоты - глиоксаля концентрацией 10% в течении 3-х суток. Далее сшитые гранулы криогеля промывали в большом количестве воды для удаления остатков сшивающего агента. Полученные криогели ПВС/сшитый-ХТ также были исследованы в процессе сорбции из водных растворов красителя КК2Ж (рисунок 4). Установлено, что в результате вовлечения в процесс сшивки сорбционно-активных групп хитозана происходит некоторое снижение сорбционной емкости криогеля ПВС-ХТ: после сшивки максимальная сорбционная емкость

снижается с 0,01 ммоль крас./ммоль ХТ до 0,008 ммоль крас./ммоль ХТ или с 31,4 мг крас./г ХТ до 25,1 мг крас./г ХТ. В сравнительных опытах по сорбции кислотного красителя на волокнах шерсти было показано, что эта же величина составила 9,2 мг крас./г шерстяного волокна.

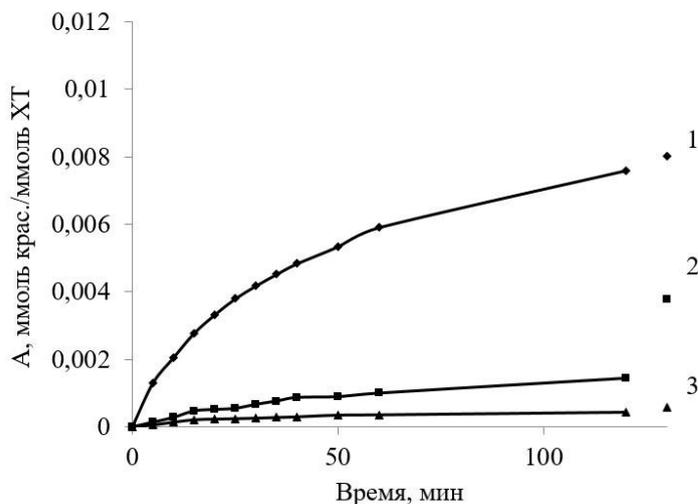


Рис. 4 Кинетические кривые сорбции красителя КК2Ж сшитыми композитными криогелями ПВС-ХТ с содержанием ПВС:ХТ=2:1 из водных растворов с разной концентрацией сорбата: 1 – 0,1 ммоль/л; 2 – 0,05 ммоль/л; 3 – 0,01 ммоль/л.

В качестве способа регенерации сорбента был предложен метод обработки в среде сильного электролита – 0,5 М NaCl. При этом возможно использовать не только композиты с ковалентно-сшитым хитозаном, но и просто биосорбенты состава ПВС-ХТ. Это позволяет сохранить более высокую сорбционную емкость и сохранить развитую надмолекулярную структуру, которая формируется в процессе криоструктурирования. Действительно, оказалось что применение сильного электролита в качестве десорбирующего вещества является наиболее оптимальным для данного типа биосорбентов. Краситель полностью переходил из фазы криогеля в раствор NaCl. После десорбции образцы криогелей промывали дистиллированной водой и использовали для повторной сорбции. В таблице приведены данные многократной сорбции кислотного красителя КК2Ж из растворов с концентрацией 0.1 ммоль/л. Установлено, что максимальная сорбционная емкость криогеля практически не изменяется в течение 5 циклов сорбции – десорбции.

Выводы:

- С использованием техники криотропного гелеобразования получены композитные хитозансодержащие макропористые криогели поливинилового спирта и изучены их сорбционные свойства по отношению к текстильному красителю кислотный красный 2Ж.

- Исследовано влияние физико-химических параметров процесса сорбции, состава и структуры криогеля на кинетику сорбции и равновесную адсорбцию. Показано, что равновесная сорбция на криогеле увеличивается с повышением концентрации сорбата. Максимальная сорбционная емкость 7,5 мг/г сорбента или 31,4 мг/г ХТ достигается при соотношении компонентов ПВС-ХТ=2:1.

- Получены сшитые глиоксалем композитные криогели ПВС-ХТ и исследована их сорбционная способность.

- Показана возможность регенерации сорбента в среде сильного электролита и многократной сорбции без изменения сорбционной способности композитного криогеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 18-33-00324.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Приходько А. Е., Валевко С. А. Методы предварительной подготовки и получения воды для фармацевтических целей (обзор) //Химико-фармацевтический журнал. – 2002. – Т. 36. – №. 10. – С. 31-40
2. Подорожко Е.А., Ульябаева Г.Р., Кильдеева Н.Р., Тихонов В.Е., Лозинский В.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. Комплексные и композитные криогели поливинилового спирта, содержащие соответственно, растворимую и нерастворимую формы хитозана. // Колл. ж. 2016. Т. 78. №1. С. 75.
3. Подорожко Е.А., Ульябаева Г.Р., Тихонов В.Е., Грачев А.В., Владимиров Л.В., Антонов Ю.А., Кильдеева Н.Р., Лозинский В.И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. Особенности микроструктуры хитозан-содержащих комплексных и композитных криогелей поливинилового спирта. // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 6, С. 760-771.
4. СанПин 2.1.4.1074-01 Требования к качеству питьевой воды
5. СанПиН 4630-88 Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения
6. Бородкин В. Ф. Химия красителей. - М.: Химия, 1981.

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ HYBRID MATERIALS BASED ON POLYETHERETHERKETONE FOR RECONSTRUCTIVE SURGERY

Чубрик А.В.¹, Сенатов Ф.С.¹, Карягина А.С.²
Chubrik A.V., Senatov F.S., Karyagina A.S.

¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
chubrix@ya.ru

² Россия, Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии
имени почетного академика Н. Ф. Гамалеи, akaryagina@gmail.com

Материалы, используемые в реконструктивной хирургии, должны обладать набором специальных свойств для успешной имплантации и последующей интеграции в организме человека. К ним относятся биосовместимость, биоактивность, отсутствие иммунных реакций после имплантации, а также близость физико-механических свойств имплантата свойствам нативной костной ткани.

Известно, что металлические и керамические материалы, используемые для создания имплантатов, обладают прочностными характеристиками, во много раз превосходящими нативную человеческую костную ткань. Более высокий модуль упругости приводит к экранированию напряжений в системе кость-имплантат. В результате происходит ремоделирование костной ткани, снижение ее плотности и разрушение в соответствии с законом Вольффа.

Несоответствие физико-механических свойств современных имплантатов свойствам реальной человеческой кости является причинами активного развития полимерных костных имплантатов. С точки зрения биомеханики, оптимальный имплантат по своим свойствам должен быть подобен живой ткани, то есть обладать эластичностью, иметь схожую к ней диаграмму напряжение-деформация и присущую живым тканям величину гистерезиса на диаграмме нагрузка-разгрузка [1], что может быть обеспечено свойствами и архитектурой используемого полимерного материала.

Одним из наиболее перспективных полимеров для реконструктивной хирургии с механобиологической точки зрения является полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) [2]. ПЭЭК может использоваться для изготовления гибридных конструкций, имитирующих структуру кортикальной и трабекулярной кости путем использования порообразующего компонента (NaCl) [3, 4], регулируя размеры частиц которого, можно получать требуемый размер пор и пористость, достаточные для проникновения внутрь такого имплантата остеобластов, остеокластов и остеоцитов, и необходимые для успешной остеоинтеграции и минерализации.

Однако, возникает необходимость улучшения биоактивности полученных имплантатов. Гидроксилapatит (ГАП) и его модифицированные формы являются основным компонентом человеческих костей (до 70 масс. %) и используются в медицине как элементы, способствующие реминерализации. В имплантологии ГАП применяется как наполнитель, замещающий часть утерянной кости, и как покрытие имплантата, способствующее остеоинтеграции. Использование данного минерального компонента в матрице биоинертного ПЭЭК является одним из путей повышения биоактивности получаемых имплантатов. В данной работе способность ГАП связываться с некоторыми белками используется для введения в состав имплантата белковых факторов роста костной ткани – костного морфогенетического белка 2 (BMP-2) и эритропоэтина (ЕРО).

Цель исследования

Целью данной работы является разработка методов получения биосовместимых имплантатов на основе ПЭЭК, состоящих из сплошного внешнего слоя ПЭЭК, имитирующего кортикальную часть кости, и внутреннего пористого ПЭЭК с пористостью 80 %, соответствующими размерами пор для имитации трабекулярной кости и добавлением ГАП для улучшения биоактивности. Также целью работы является изучение возможности введения белковых факторов BMP-2 и ЕРО в пористый ПЭЭК, содержащий ГАП, и проведение исследований по изучению интеграции таких имплантатов в краниальные дефекты мышей.

Материалы и методы

В качестве полимерной матрицы нерезорбируемого имплантата используется ПЭЭК (11,6 масс. %), являющийся биосовместимым, инертным, химически и термически устойчивым. Для улучшения биоактивности используется биоактивная керамика ГАП (2,9 масс. %), являющаяся основным минеральным компонентом костной ткани. В качестве порообразующего компонента используется соль NaCl (85,5 масс. %). Конечное содержание ГАП в пористом материале – 20 масс. %.

В данной работе используется несколько диапазонов размеров частиц соли NaCl: 40-75 мкм (30 масс. %) и 106-200 мкм (70 масс. %), отсеянных с использованием вибросита. Основная пористость формируется за счет крупной соли, малая же соль способствует увеличению площади поверхности пористого материала и созданию особого микрорельефа на поверхности крупных пор.

Для равномерного распределения ГАП в матрице ПЭЭК используется высокоэнергетическая механоактивационная обработка в мельнице шарового планетарного типа, способствующая дезагрегации и диспергированию частиц ГАП. На следующем этапе происходит добавление соли в низкоэнергетическом режиме для исключения ее измельчения. Размер частиц соли определяет размер пор.

Формирование внешней сплошной (кортикальной) части гибридного имплантата осуществляется методом термопрессования ПЭЭК в цилиндрической пресс-форме и высверливанием внутренней полости на токарном станке. Формирование внутренней пористой (трабекулярной) части имплантата проводится методом термопрессования цилиндрической сплошной части, заполненной смесью ПЭЭК/ГАП/NaCl, а обессоливание - промывкой в ультразвуковой ванне.

Исследование структурных характеристик материала имплантата осуществляется методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрокомпьютерной томографии (микро-КТ).

Исследование состава образцов осуществляется с использованием элементного анализа СЭМ и инфракрасной Фурье-спектроскопии.

Исследование механических характеристик на сжатие полученных сплошных и пористых ПЭЭК и ПЭЭК/ГАП образцов осуществляется на универсальной испытательной машине в соответствии с международным стандартом ISO 604:2002.

Исследования *in vitro* по введению белков в состав пористого ПЭЭК/ГАП и *in vivo* по имплантации дисков из пористого ПЭЭК/ГАП с белками и без проводились в НИЦ эпидемиологии и микробиологии имени Н. Ф. Гамалеи. Для проведения исследований использовались полученные ранее микробиологическим синтезом в *Escherichia coli* рекомбинантные белки: костный морфогенетический белок с доменом s-tag (s-tag-BMP-2) [5] и эритропоэтин с гепарин-связывающим доменом (ЕРО-НВД) [6]. Белок BMP-2 является единственным на настоящий момент белковым фактором роста и регенерации костной ткани для которого разрешено медицинское применение [7]. Используемый в данном исследовании вариант BMP-2 характеризуется высокой остеогенной активностью [8]. Эритропоэтин характеризуется плеiotропным действием. Среди его активностей, в том числе, и в наших работах, показана способность стимулировать рост и улучшать качество костной ткани [9].

Для проведения исследований *in vivo* использовались пористые образцы ПЭЭК/ГАП в виде дисков толщиной 1,0–1,1 мм и диаметром 3,8 мм. Имплантация данных дисков производилась в краниальные дефекты критического размера мышей, изучались процессы остеоинтеграции и васкуляризации.

Результаты и обсуждение

Формирование гибридной структуры, состоящей из внешней сплошной и внутренней пористой частей, позволяет получать имплантаты, имитирующие кортикальную и трабекулярную кость. Пример такого имплантата представлен на рисунке 1.

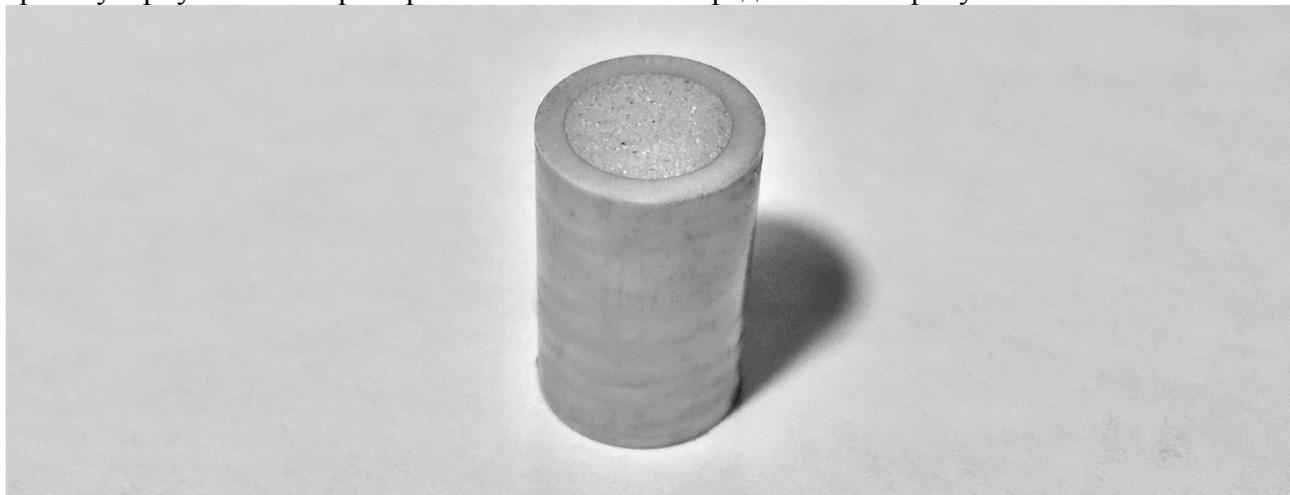
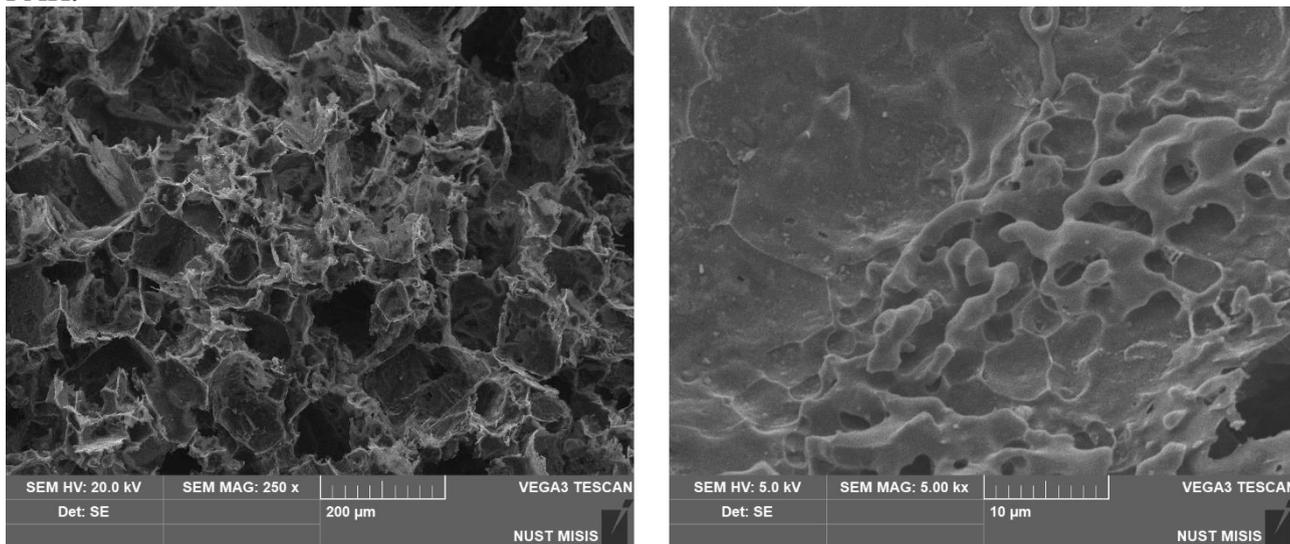


Рис. 1 Гибридный имплантат на основе ПЭЭК.

Микроскопические исследования с использованием СЭМ показали, что структура образцов с 80 % пористостью близка к нативной кости, преимущественный размер пор лежит в диапазоне 100–200 мкм, что подтверждает эффективность низкоэнергетического смешивания смеси ПЭЭК/ГАП/NaCl в мельнице шарового планетарного типа. Более того, добавление NaCl в диапазоне 40–75 мкм способствует образованию развитого микрорельефа на поверхности пор, что показано на рисунке 2. Полученный рельеф должен способствовать физической адгезии клеток на поверхность полимера. Микро-КТ показало необходимость

использования механоактивации для получения образцов с равномерным распределением ГАП.



а)

б)

Рис.2 Структура пористого ПЭЭК (а) и микрорельеф пор (б).

Исследования состава образцов осуществляется с использованием элементного анализа СЭМ и инфракрасной Фурье-спектроскопии показали отсутствие примесей и изменения химических связей в результате механоактивации, термопрессования и стерилизации.

Результаты механических испытаний, представленные на рисунке 3 и в таблице 1, позволяют сделать вывод, что используемые материалы и методики обеспечивают достаточно близкие механические свойства для имитации кортикальной и достаточные для имитации трабекулярной кости. Использование ГАП в матрице ПЭЭК приводит к увеличению модуля упругости и снижению предела текучести. Образцы пористого ПЭЭК не разрушились в процессе эксперимента, в области высоких деформаций происходило упрочнение материала за счет схлопывания пор. В случае пористого ПЭЭК/ГАП произошло разрушение по плоскости в результате сдвиговых деформаций из-за наличия армирующего охрупчивающего компонента. Однако, в области существования трабекулярной кости материалы ведут себя схоже. Модуль упругости сплошного ПЭЭК (9 ГПа) близок к человеческой кортикальной костной ткани (11-25 ГПа), однако, существуют методики его повышения до 18 ГПа, что открывает перспективы развития данного направления.

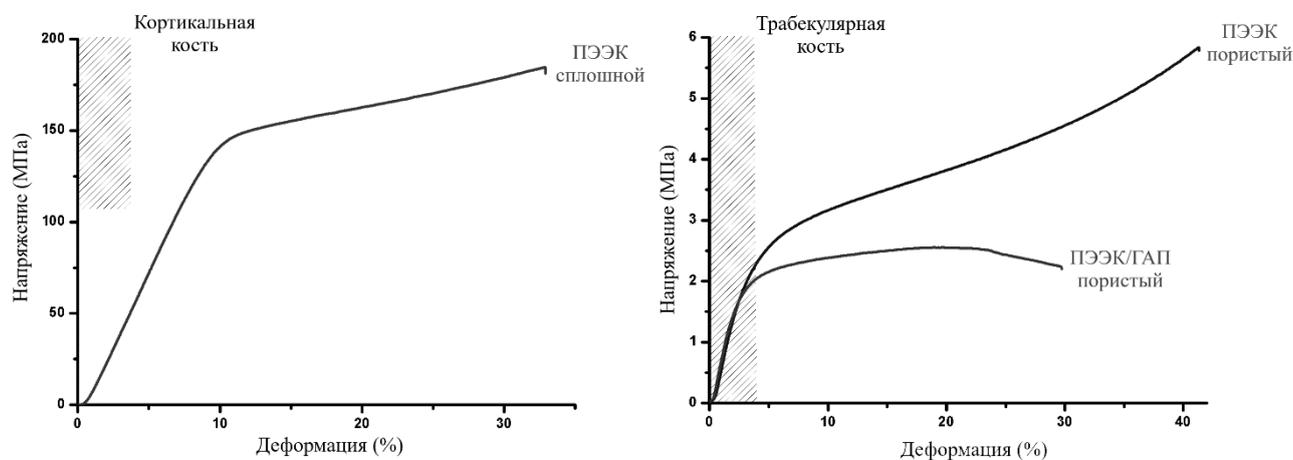


Рис.3 Кривые деформации для сплошного ПЭЭК и пористых ПЭЭК и ПЭЭК/ГАП.

Таблица 1. Результаты механических испытаний на сжатие

Материал	Тип материала	Модуль Юнга, ГПа	Предел текучести, МПа
ПЭЭК	сплошной	9,07 ± 0,27	129,75 ± 7,28
ПЭЭК	пористый	0,22 ± 0,01	1,98 ± 0,17
ПЭЭК/ГАП	пористый	0,24 ± 0,01	1,71 ± 0,07

Исследования *in vitro* позволили отработать условия введения белковых факторов в пористый ПЭЭК/ГАП в количестве до 7 мкг белка на диск за счет связывания белков с ГАП. Исследования *in vivo* показали, что уже на самых ранних сроках (4 дня) наблюдается врастание окружающих тканей в поры имплантата с белками и васкуляризация, что свидетельствует о высокой биосовместимости имплантатов. В целом, наблюдается удовлетворительная приживаемость имплантатов из ПЭЭК/ГАП с добавлением белков в краниальных дефектах мышечей.

Заключение

Данная методика позволяет получать гибридные материалы на основе ПЭЭК, имитирующие структуру и механические свойства нативной человеческой костной ткани. В результате механоактивации, термопрессования и стерилизации не происходит изменения химических связей. Исследования *in vitro* показали возможность введения белковых факторов роста костной ткани в имплантаты из ПЭЭК/ГАП, а *in vivo* - удовлетворительную приживаемость имплантатов из ПЭЭК/ГАП с добавлением белков в краниальных дефектах мышечей. Введение белковых факторов в материал планируется делать на поверхностных участках имплантата, в тех местах, где важно получить хорошую остеоинтеграцию с костной тканью пациента.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 16-15-00133).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Хлусов И. А. X55 Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей: учебное пособие // Хлусов ИА, Пичугин ВФ, Рябцева МА–Томск: Издательство Томского политехнического университета. – 2007.- С. 59-70, 73-79.
2. Steven M. Kurtz PEEK Biomaterials Handbook // Steven M. Kurtz - Elsevier Inc., USA, 2012. - P. 16-21, 26-31, 81-91.
3. Senatov F. S. et al. Comparative analysis of structure and mechanical properties of porous PEEK and UHMWPE biomimetic scaffolds // Materials Letters. – 2019. – V. 239. – P. 63-66.
4. Maksimkin A.V., Senatov F.S., Anisimova N.Yu. e.a. Multilayer porous UHMWPE scaffolds for bone defects replacement // Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 73. – P. 366-372.
5. Karyagina A.S., Boksha I.S., Grunina T.M., Demidenko A.V., Poponova M.S., Sergienko O.V., Lyashchuk A.M., Galushkina Z.M., Soboleva L.A., Osidak E.O., Bartov M.S., Gromov A.V., Lunin V.G. Two variants of recombinant human bone morphogenetic protein-2 (rhBMP-2) with additional protein domains: synthesis in an Escherichia coli heterologous expression system // Biochemistry (Moscow). – 2017. – V. 82. – P. 613–624.

6. Karyagina A.S., Grunina T.M., Lyaschuk A.M., Voronina E.V., Marigin R.A., Cherepushkin S.A., Trusova I.N., Grishin A.V., Poponova M.S., Orlova P.A., Manskih V.N., Strukova N.V., Generalova M.S., Nikitin K.E., Soboleva L.A., Boksha I.S., and Gromov A.V. Variants of recombinant human erythropoietin synthesized in *Escherichia coli*: influence of additional domains to in vitro and in vivo activity // *Biochemistry (Moscow)*. – 2019. – Vol. 84. – P. 20-32.
7. Зайцев В. В., Карягина А. С., Лунин В. Г. Костные морфогенетические белки (BMP): общая характеристика, перспективы клинического применения в травматологии и ортопедии // *Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова*. – 2009. – №. 4. – С. 79.
8. Bartov M.S., Gromov A.V., Manskih V.N., Makarova E.B., Rubshtein A.P., Poponova M.S., Savina D.M., Savin K.S., Nikitin K.E., Grunina T.M., Boksha I.S., Orlova P.A., Krivozubov M.S., Subbotina M.E., Lunin V.G., Karyagina A.S., Gintsburg A.L. Recombinant human Bone Morphogenetic Protein-2 (rhBMP-2) with additional protein domain synthesized in *E. coli*: in vivo osteoinductivity in experimental models on small and large laboratory animals. *Bulletin of experimental biology and medicine*. – 2017.– V. 164, No. 2.–P. 148–151.
9. А.В. Громов, М.С. Бартов, П.А. Орлова, В.Н. Манских, М.С. Кривоzubов, Т.М. Грунина, М.С. Манухина, Н.В. Струкова, К.Е. Никитин, В.Г. Лунин, А.С. Карягина, А.Л. Гинцбург. Совместное действие костного морфогенетического белка-2 и эритропоэтина на регенерацию краниальных дефектов костной ткани у мышей // *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*. – 2019. – Т. 167 – С. 386–390.

**ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОГО
ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ
POTENTIOSTATIC RESEARCH OF BIOCOMPATIBLE TITANIUM SURFACE
COATING**

Шашкина Е.И., Бойцова Е.Л.
Shashkina E.I., Boytsova E.L.

*Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
shashkinaelenai@yandex.ru*

В настоящее время достаточно большой интерес вызывают исследования биосовместимых покрытий на основе оксинитрида титана. Согласно исследованиям [1, 2] такие покрытия не только защищают металлическую основу стента-импланта от коррозии в среде биологических жидкостей, но и обладают низкой токсичностью. Кроме того, при взаимодействии биопокрытий с биологическими жидкостями человека, происходит выделение соединений со связью N-O. Оксид азота вовлечен в многочисленные биохимические и физиологические процессы живого организма.

Целью данной работы является электрохимическое исследование коррозионной устойчивости различных титановых покрытий в физиологических растворах.

Наноструктурные материалы на основе TiO_2 демонстрируют положительный эффект во многих областях биомедицинского применения: при разработке костных скаффолдов, покрытий сердечно-сосудистых стентов. Участие оксида азота в регулировании гемостаза вызвали большой интерес учёных при разработке гемосовместимых поверхностей имплантатов путём создания материалов, высвобождающих NO.

Для получения исследуемых покрытий диоксида и оксинитрида титана была использована установка среднечастотного магнетронного осаждения «УВН-200МИ» (НИ ТПУ, г. Томск). Для нанесения применялся метод реактивного магнетронного распыления.

Данный метод предусматривает использование химически активных газов, способных взаимодействовать с материалом распыляемой мишени для установленного изменения состава формируемых плёнок.

Материалом подложки является медицинская сталь марки 316L (образцы – пластины $10 \times 10 \times 1$ мм). Параметры напыления представлены в таблице 1 [3]:

Таблица 1. Параметры напыления [3]

Материал катода	Ti	Сила тока	3 А
Давление в камере	0,1 Па	Скорость натекания рабочего газа	5 мл в минуту
Мощность	1 кВт	Расстояние между подложкой и магнетроном	100 мм
Температура подложки в процессе осаждения	120 °С	Время напыления	1 ч

При формировании покрытий TiO_2 и TiO_xN_y соотношение парциального давления газов кислорода и азота в рабочей камере установки составило: $p(O_2)/p(N_2) = 1/1$.

Высокая коррозионная устойчивость титана и его сплавов не позволяет применить к ним весовой метод определения скорости коррозии. Самыми доступными и распространенными, для исследования подобных покрытий являются электрохимические методы, в данной работе представлены результаты потенциостатического исследования.

Потенциостатический метод является одним из самых быстрых и надежных способов определения скорости коррозии металла. В основе потенциостатического метода определения скорости коррозии лежит зависимость скорости анодного растворения металла от потенциала поверхности.

Чтобы исследовать быстро протекающие электрохимические процессы на границе электрод-электролит необходимо проводить электрохимический анализ при помощи потенциостата ПИ-50-1. Коррозионное поведение покрытий определялось при температуре +28 °С в физиологическом растворе. Данные были получены при скорости развертки потенциала 10 мВ/сек.

В результате потенциостатических исследований были получены зависимости величины поляризующего тока от потенциала металла электрода в среде физиологического раствора (рис.1, рис.2).

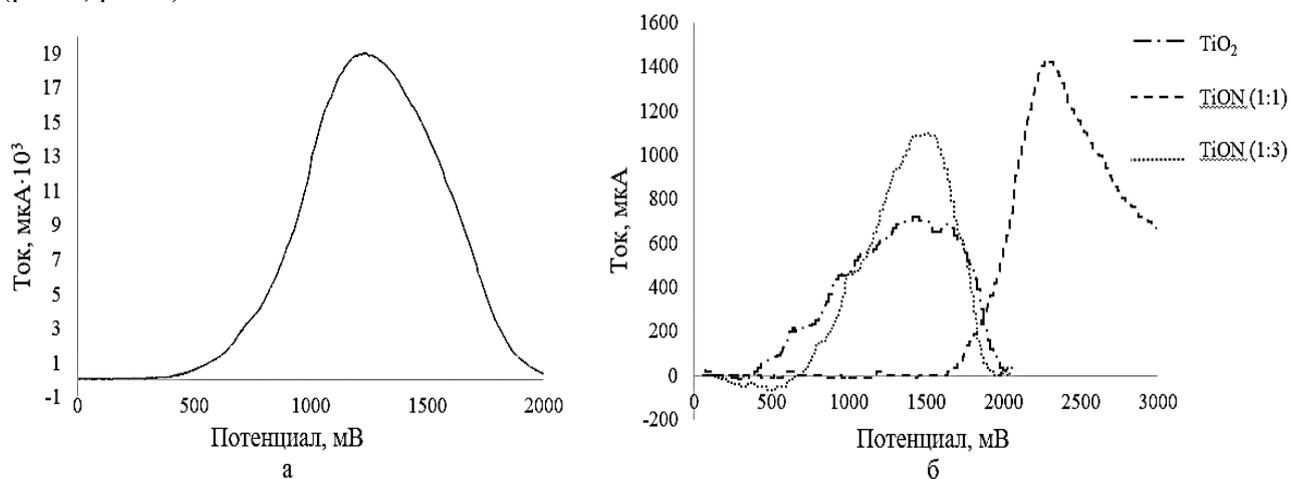


Рис.1 Потенциостатические кривые: а) стальной образец без покрытия; б) образцы с пленками TiO_2 , $TiON (1:1)$ и $TiON (1:3)$.

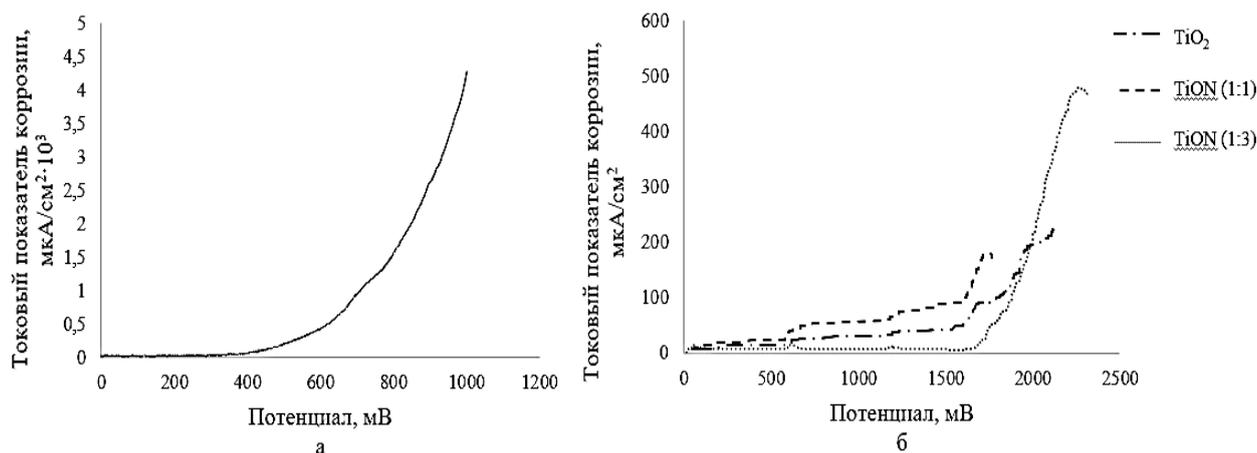


Рис.2 Зависимость токового показателя коррозии от потенциала: а) стальной образец без покрытия; б) образцы с пленками TiO_2 , $TiON (1:1)$ и $TiON (1:3)$.

Данные графики были построены для аналитического изучения коррозии, показана зависимость токового показателя от потенциала. В таблице 2 представлены результаты потенциостатических исследований.

Таблица 2. Результаты потенциостатических исследований

Наименование образца	Токовый показатель скорости коррозии, A/cm^2	Потенциал начала коррозии, В
1 Стальной образец	$21,40 \cdot 10^{-5}$	4,54
2 Образец с покрытием TiO_2	$13,50 \cdot 10^{-5}$	4,84
3 Образец с покрытием $TiON (1:1)$	$9,38 \cdot 10^{-5}$	7,10
4 Образец с покрытием $TiON (1:3)$	$7,37 \cdot 10^{-5}$	17,85

На основании этого можем сделать вывод о том, что оксинитридные защитные пленки выдерживают большее напряжение и токовый показатель коррозии снижается, при нанесении защитных покрытий.

Определив скорость коррозии поверхности покрытия, можно установить факторы, лимитирующие коррозионный процесс и вести дальнейшую работу по уменьшению коррозии.

Исследование показало, что образцы, с нанесенной пленкой диоксида титана, устойчивы к коррозии в среде физиологических растворов, а добавка к оксиду титана азота, существенно улучшает показатели коррозионной устойчивости несмотря на то, что добавка азота при напылении покрытия вводилась не с целью повышения коррозионной устойчивости.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Конищев М.Е. Структура и свойства покрытий на основе $Ti-O-N$, сформированных методом реактивного магнетронного распыления / М.Е. Конищев, О.С. Кузьмин, А.А. Пустовалова. Н.С. Морозова, К.Е. Евдокимов, Р.А. Сурменев, В.Ф. Пичугин, М.К. Эппле // Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 10. – С. 35–40.

2. Pohreljuk I., Yaskiv O., Cunha L. // Proceedings of the XI Int. Conference "Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Structural Materials". 2012. Т. 1. С. 469-474.

3. Бойцова Е.Л. Исследование покрытий хирургических имплантатов, генерирующих оксид азота (NO) / Е.Л. Бойцова, Л.А. Леонова // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. № 4. С. 443-447.

АСМ-ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ В МАТРИЦЕ КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНА В РЕЗУЛЬТАТЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

AFM RESEARCH OF IRON NANOPARTICLES STABILIZED IN MATRIX OF CARBOXYMETHYL CHITIN AS RESULT OF ULTRASONIC IRRADIATION

Широкова Л.Н., Александрова В.А.

Shirokova L.N., Alexandrova V.A.

*Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, e-mail
shirokova@ips.ac.ru*

Методы синтеза наночастиц металлов при восстановлении ионов металлов непосредственно в полимерных матрицах привлекают большой интерес исследователей. Водорастворимое производное хитина 6-О-карбоксиметилхитин (КМХ) является низкотоксичным, биоразлагаемым, биосовместимым и пленкообразующим полиэлектролитом, что обуславливает выбор полисахарида КМХ в качестве полимера-носителя наноразмерных частиц железа.

С использованием методов сонохимии и “зеленой” нанотехнологии разработан одностадийный процесс перевода наночастиц железа из их мицеллярного раствора в изооктане в водный раствор карбоксиметилхитина, исключая промежуточную стадию получения водной дисперсии наночастиц железа.

С использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что за счет образования системы водородных связей между –N–H в амидной группе КМХ и –C=O в сложноэфирной группе ПАВ-стабилизатора наночастиц железа (1,4-*бис*-[(2-этилгексил)окси]-1,4-диоксобутан-2-сульфонат натрия, АОТ, C₂₀H₃₇O₇SNa) образуются устойчивые в воде трехкомпонентные системы, состоящие из ядра – металлических частиц железа, стабилизированных гидрофобным ПАВ и гидрофильным КМХ [1]. Отметим, что величина оптической плотности наночастиц железа в композитных пленках не менялась в течение 6 месяцев.

Проведено изучение структуры и размеров наночастиц железа в макромолекулярной системе, созданной на основе КМХ, с использованием методов микрорентгеноспектрального и микродифракционного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Сканирование методом АСМ проводилось в полуконтактной моде. Определение латеральных размеров наночастиц железа менее 10 нм затруднено в связи с использованием кантеливера с радиусом 10 нм, и, возможно, с не полным удалением молекул стабилизатора АОТ. Поэтому в дальнейшем, говоря о размерах наночастиц, мы будем иметь в виду только их размеры по оси Z.

АСМ-изображение пленки из 0.5 мас. % КМХ (рис. 1а, г, ж), полученной методом спин-коатинга, указывает на образование слоя КМХ шероховатостью около 1 нм, которая зависит от приложенного напряжения, времени осаждения и концентрации полисахарида.

Как видно из данных рис. 1в, е, и наночастицы железа в системе КМХ–наночастицы железа однородно распределены в пределах пленки КМХ и размер частиц находится в интервале 3–4 нм, в то время как размер наночастиц железа в мицеллярном растворе достигает 9 нм (рис. 1б, д, з). Увеличение размера наночастиц железа, скорее всего, связано с присутствием следовых количеств молекул ПАВ (АОТ), которые существенно препятствуют определению истинного размера наночастиц.

Согласно данным, полученным с использованием методов ПЭМ и АСМ, размер получаемых ультрадисперсных частиц находится в диапазоне 2–4 нм. Анализ данных микрорентгеноспектрального анализа показал, что в состав наночастиц железа в наносистеме КМХ–наночастицы железа входят в основном частицы альфа-железа в нуль-валентном состоянии ($\alpha\text{-Fe}^0$) и некоторое количество наночастиц магнетита Fe_3O_4 .

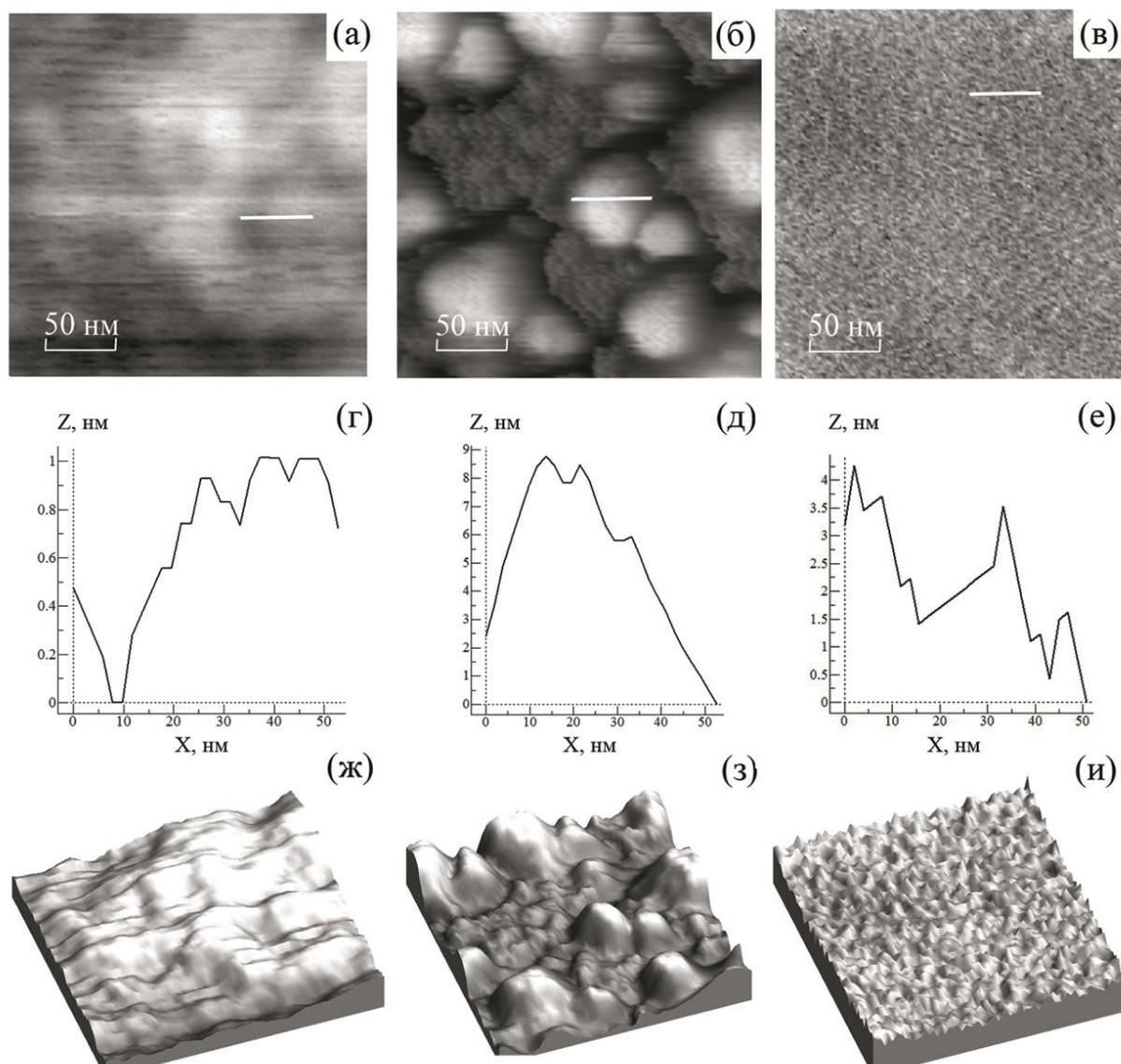


Рис.1 Структура 2D АСМ-изображения, топографический профиль и 3D АСМ-изображения поверхности пленок, сформированных из водного раствора КМХ (а, г, ж), мицеллярного раствора наночастиц железа со степенью гидратации $\omega = 4$ (б, д, з) и системы КМХ–наночастицы железа (в, е, и) соответственно.

Наночастицы $\alpha\text{-Fe}^0$ могут быть использованы в технологиях получения функциональных наноматериалов для защиты окружающей среды в качестве восстановителей загрязнителей до нетоксичных соединений. В свою очередь, наночастицы Fe_3O_4 , обладающие более выраженными магнитными свойствами, могут найти применение в области биомедицины (магнитно-резонансная томография, управляемая локальная гипертермия опухолей,

биосенсоры, маркеры биомолекул, биосепарация и т.д.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Alexandrova V.A., Shirokova L.N., Revina A.A. Carboxymethyl chitin as a matrix for composites with iron nanoparticles // Polym. Sci. B, 2010, V. 52. № 9–10. P. 621-627.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ИМПЛАНТОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ THE USE OF HYDROXYAPATITE DIFFERENT FORMS FOR THE CREATION OF NEW IMPLANTOLOGICAL MATERIALS

Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А.

Shirokova A.G., Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
твёрдого тела Уральского отделения РАН, e-mail alla6685@mail.ru*

Приоритетное место в ряду материалов, предлагаемых для костнозаместительной хирургии, занимают биокомпозиты, удачно сочетающие прочность металлической матрицы с биоактивностью поверхностного слоя. В медицинской практике хорошо зарекомендовали себя имплантаты из титана и его сплавов, обладающие механической прочностью, коррозионной стойкостью и биологической инертностью. Дополнительными преимуществами имплантатов из пористого титана является их легкость и экономичность.

В предлагаемой работе представлена возможность создания нового материала медицинского назначения на основе пористого титана и биологически активного гидроксиапатита (ГАП), являющегося основой неорганической составляющей кости. Нами были получена коллоидная суспензия ГАП [1] и водная суспензия ультрадисперсного порошка ГАП [2]. Пористость Ti, выбранного для металлического каркаса, составляла 28-45%. Во избежание потери биологической активности ГАП для нанесения покрытия применяли только низкотемпературные методы: вакуумное импрегнирование коллоидной суспензией ГАП (способ 1), вакуумное импрегнирование коллоидной суспензией ГАП с центрифугированием (способ 2), ультразвуковая (УЗ) обработка коллоидной суспензией ГАП (способ 3) и УЗ обработка водной суспензией порошка ГАП (способ 4). При сравнении результатов испытаний (табл.1) наиболее эффективным методом можно признать УЗ обработку для всех образцов.

Таблица 1. Результаты нанесения ГАП на титан различной пористости

Пористость Ti (%)	№ опыта	m _{исходн.} (г)	m _{конечн.} (г)	Δm (г)	Δm (%)	ΣΔm (г)	ΣΔm (%)
способ 1–вакуумная пропитка коллоидной суспензией ГАП							
28	1	0,89100	0,89800	0,00700	0,79	0,00700	0,79
	2	0,89800	0,90300	0,00500	0,56	0,01200	1,35
	3	0,90300	0,91000	0,00700	0,78	0,01900	2,13
	4	0,91000	0,91500	0,00500	0,55	0,02400	2,69
	5	0,91500	0,92000	0,00500	0,55	0,02900	3,25
40	1	0,83000	0,85700	0,02700	3,25	0,02700	3,25
	2	0,85700	0,86800	0,01100	1,28	0,03800	4,58
	3	0,86800	0,88000	0,01200	1,38	0,05000	6,02
	4	0,88000	0,88600	0,00600	0,68	0,05600	6,75
	5	0,88600	0,89700	0,01100	1,24	0,06700	8,07
45	1	0,37700	0,40400	0,02700	7,16	0,02700	7,16
	2	0,40400	0,41500	0,01100	2,72	0,03800	10,07
	3	0,41500	0,42000	0,00500	1,20	0,04300	11,41
	4	0,42000	0,42100	0,00100	0,24	0,04400	11,67
	5	0,42100	0,42800	0,00700	1,66	0,05100	13,53
способ 2–вакуумная пропитка коллоидной суспензией ГАП, центрифугирование							
28	1	1,05400	1,06600	0,01200	1,14	0,01200	1,14
	2	1,06600	1,07300	0,00700	0,66	0,01900	1,80
	3	1,07300	1,07600	0,00300	0,28	0,02200	2,09
	4	1,07600	1,08200	0,00600	0,56	0,02800	2,66
	5	1,08200	1,08400	0,00200	0,18	0,0300	2,85
40	1	0,76600	0,78900	0,02300	3,00	0,02300	3,00
	2	0,78900	0,79400	0,00500	0,63	0,02800	3,66
	3	0,79400	0,81100	0,01700	2,14	0,04500	5,87
	4	0,81100	0,81100	–	–	0,04500	5,87
	5	0,81100	0,81700	0,00600	0,74	0,05100	6,66
45	1	0,51000	0,54000	0,03000	5,88	0,03000	5,88
	2	0,54000	0,54800	0,00800	1,48	0,03800	7,45
	3	0,54800	0,55700	0,00900	1,64	0,04700	9,22
	4	0,55700	0,55700	–	–	0,04700	9,22
	5	0,55700	0,55900	0,00200	0,36	0,04900	9,61
способ 3–УЗ обработка в коллоидной суспензии ГАП (40°C, 1 час)							
28	1	1,31285	1,31900	0,00615	0,47	0,00615	0,47
	2	1,31900	1,32700	0,00800	0,61	0,01415	1,08
	3	1,32700	1,33400	0,00700	0,52	0,02115	1,61

	4	1,33400	1,33400	–	–	0,02115	1,61
	5	1,33400	1,34100	0,00700	0,52	0,02815	2,12
40	1	0,79755	0,81700	0,01945	2,43	0,01945	2,43
	2	0,81700	0,82400	0,00700	0,86	0,02645	3,32
	3	0,82400	0,83400	0,01000	1,21	0,03645	4,57
	4	0,83400	0,83700	0,00300	0,36	0,03945	4,95
	5	0,83700	0,84400	0,00700	0,84	0,04645	5,82
45	1	0,71600	0,73400	0,01800	2,51	0,01800	2,51
	2	0,73400	0,75300	0,01900	2,59	0,03700	5,17
	3	0,75300	0,77200	0,01900	2,52	0,05600	7,82
	4	0,77200	0,77900	0,00700	0,91	0,06300	8,80
	5	0,77900	0,79000	0,01100	1,41	0,07400	10,34
способ 4–УЗ обработка (40°C, 1 час) водной суспензией кристаллического ГАП							
28	1	0,27410	0,28100	0,00690	2,52	0,00690	2,52
	2	0,28100	0,28400	0,00300	1,07	0,00990	3,61
	3	0,28400	0,28000	-0,0040	-1,41	0,00590	2,15
	4	0,28000	0,28100	0,00100	0,36	0,00690	2,52
	5	0,28100	0,28300	0,00200	0,71	0,00890	3,25
40	1	0,31730	0,34840	0,03110	9,80	0,03110	9,80
	2	0,34840	0,35330	0,00490	1,41	0,03600	11,35
	3	0,35330	0,35360	0,00030	0,08	0,03630	11,44
	4	0,35360	0,35700	0,00340	0,95	0,03970	12,51
	5	0,35700	0,36100	0,00400	1,12	0,04370	13,77
45	1	0,14500	0,16760	0,02260	15,57	0,02260	15,57
	2	0,16760	0,17255	0,00495	2,95	0,02755	19,00
	3	0,17255	–	–	–	–	–
	4	0,17255	0,17500	0,00245	1,42	0,03000	20,67
	5	0,17500	0,17700	0,00200	1,14	0,03200	22,07

Так при пористости титана 28% в случае коллоидной суспензии максимальное увеличение массы – 2,12%, а в случае водной суспензии – 3,25. Для пористости 40% эти значения составляют 5,82 и 13,77. А при пористости титана 45% 10,34 и 22,07%, соответственно. На основании полученных данных можно сделать вывод, что оптимальным материалом для металлического каркаса имплантата можно считать титан с пористостью 45%, в качестве биоактивной составляющей – водная суспензия ультрадисперсного порошка ГАП.

Морфологию вновь образующейся биоактивной поверхности исследовали методом БЭТ и установили, что в результате УЗ-обработки в коллоидной суспензии ГАП и водной суспензии порошка ГАП формируется новая развитая поверхность, о чем свидетельствует изменение величины площади удельной поверхности Ti (28%) с начальной 0,34 до 2,31 (коллоидная суспензия) и 2,94 (суспензия ультрадисперсного порошка); Ti (45%) с 0,33 до 9,89 (коллоидная суспензия) и 22,61 (суспензия ультрадисперсного порошка). Качественно эти выводы подтверждаются микроизображениями образцов (рис. 1) пористого титана до и после покрытия ГАП, полученных на сканирующем микроскопе JSM6390LA.

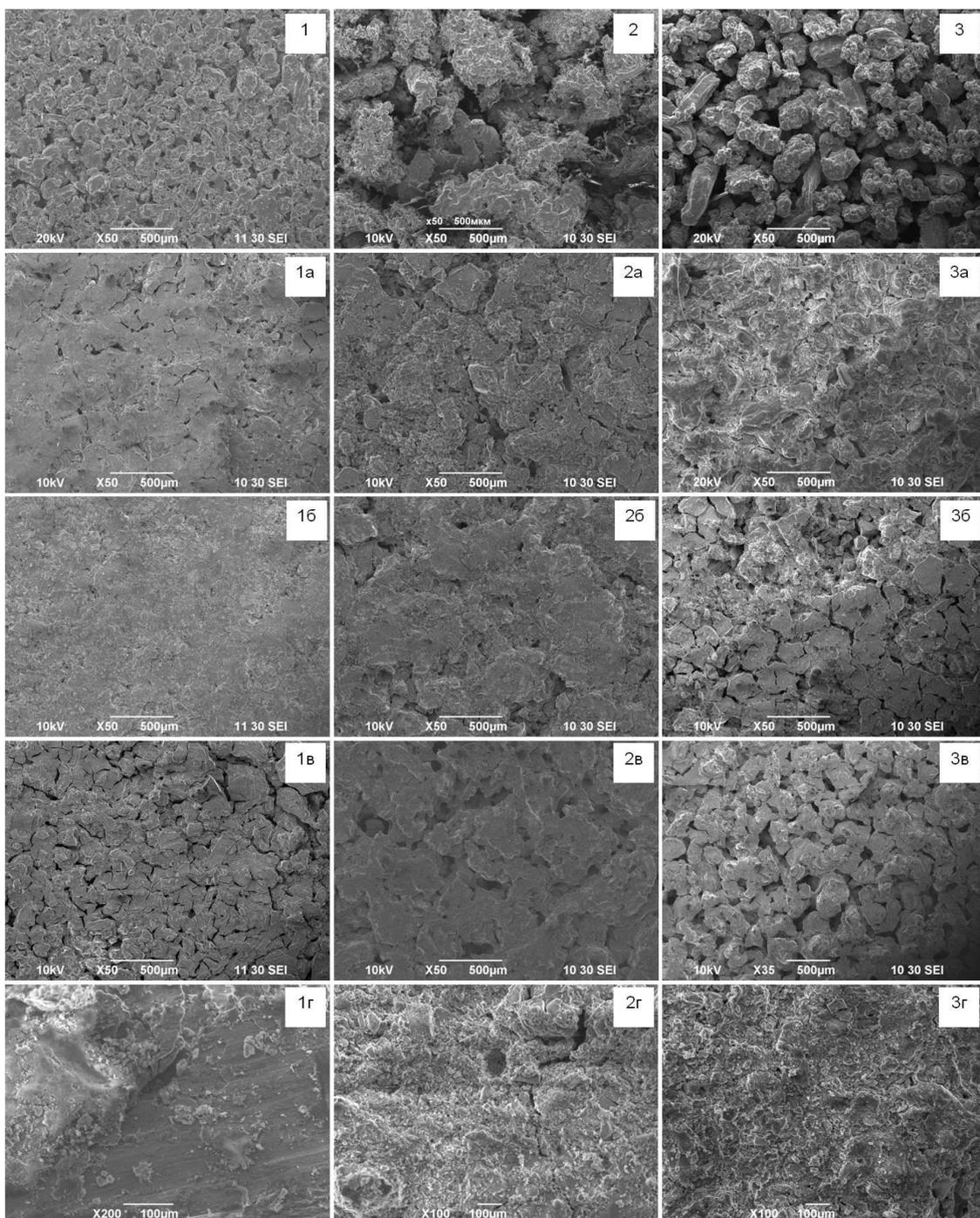


Рис.1 Морфология поверхности исходных Ti-28% (1), Ti-40% (2), Ti-45% (3) и обработанных способом 1 (а), способом 2 (б), способом 3 (в), способом 4 (г).

Поскольку для практического использования имплантатов большое значение имеет прочность сцепления биоактивного покрытия с подложкой, эта характеристика была определена методом центробежного отрыва [3]. Адгезионная прочность ГАП-покрытия, нанесенного методом УЗ-обработки в водной суспензии порошка ГАП у Ti (28%) составляет 25 Н/м^2 , а у Ti (45%) 87 Н/м^2 .

Таким образом, на основании проведенных исследований авторами предлагается технологически простой способ получения биомедицинского материала на основе титана 45% и водной суспензии ультрадисперсного ГАП, позволяющий достичь формирования равномерного и прочного биоактивного покрытия имплантата, необходимого для успешного

вживления последнего в организм.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г., Способ получения суспензии гидроксиапатита /Патент РФ №2406693, 2010, Бюл. № 35, 5с.
2. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А., Способ получения гидроксиапатита / Патент РФ № 2104924, 1998, Бюл. № 17, 5с.
3. Богданова Е.А., Скачков В.М., Широкова А.Г., Сабирзянов Н.А., Оценка прочности биоактивного покрытия на титане различной пористости //Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2015, вып.7, с.130-136.

Секция «Конструкционные материалы»

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ALON, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ALON'S DOPED WITH RARE-EARTH IONS

Ахмадуллина Н.С.¹, Ищенко А.В.², Ягодин В.В.^{2,3}, Лысенков А.С.¹,
Каргин Ю.Ф.¹, Шульгин Б.В.²

Akhmadullina N.S., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., Lysenkov A.S., Kargin Yu.F., Shul'gin B.V.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119991,
Москва, Ленинский проспект, 49, nakhmadullina@mail.ru

² Россия, Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России
Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, a-v-i@mail.ru

Оксонитрид алюминия $Al_{(64+x)/3}[V_{Al}]_{(8-3x)}O_{(32-x)}N_x$ (ALON) представляет собой фазу твердого раствора в системе Al_2O_3-AlN , характеризующуюся структурным типом шпинели и широкой областью гомогенности. ALON обладает высокими механическими и оптическими свойствами и высокой химической и термической стабильностью [1, 2], благодаря чему часто используется как в качестве самостоятельного материала [3], так и в качестве матрицы для люминофоров. Активирование ионами щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных металлов (РЗМ) алона Al_5O_6N позволяет получать материалы, поглощение и испускание которых охватывает практически всю видимую часть спектра, а также некоторые области ультрафиолетового и инфракрасного диапазона [4]. Кроме того, люминофоры на основе ALON помимо фотолюминесценции активны также в импульсной катодолюминесценции, рентгенолюминесценции и термостимулированной люминесценции. На протяжении длительного времени нами проводятся систематические исследования оптических свойств ALON, а также SIALONs, активированных ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} , что позволило, в частности, создать на основе ALON, активированного ионами Ce^{3+} , рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения [5].

Для синтеза высокодисперсных однородных порошков ALON, активированного ионами РЗМ, нами был разработан метод, представляющий собой комбинацию золь-гель синтеза и высокотемпературного взаимодействия оксида и нитрида алюминия. Золь-гель синтез используется для получения высокодисперсного аморфного Al_2O_3 , который далее подвергается высокотемпературной обработке с частичной кристаллизацией в $\gamma-Al_2O_3$. При этом на стадии получения аморфного оксида алюминия в систему вводится небольшое количество магнезия, способствующего образованию зародышей шпинели $MgAl_2O_4$. Поскольку оксонитрид алюминия Al_5O_6N также имеет структуру шпинели, то этот приём облегчает формирование кристаллической фазы ALON. Данные электронной микроскопии наглядно подтверждают это (рис. 1).

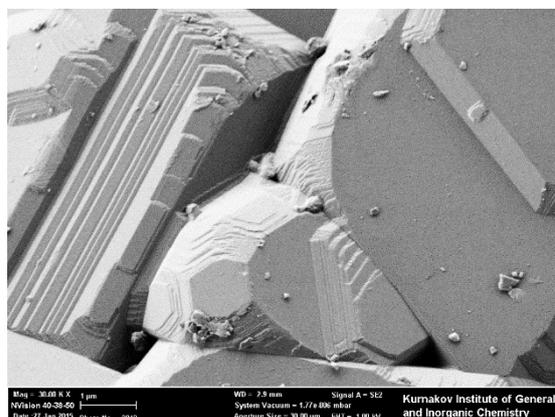
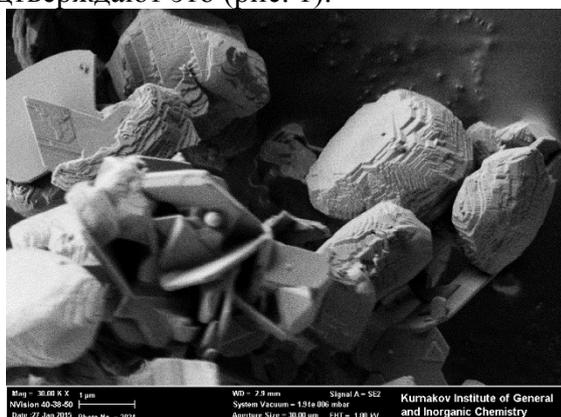


Рис.1 РЭМ-изображения микрокристаллитов ALON.

Для измерения спектров импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) образцов использовали импульсный ускоритель электронов РАДАН (2 нс, 150 кэВ, 150 А/см²) и монохроматор Shamrock SR-303i с ПЗС-камерой Andor Newton EMCCD 970 (НОЦ Нанотех, УрФУ).

В настоящей работе представлены результаты дальнейшего исследования оптических свойств ALON, активированного одновременно ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} (ALON:Eu,Ce), а также активированного ионами Tb^{3+} (ALON:Tb). Ранее при исследовании ИКЛ образцов ALON:Eu и ALON:Ce, оптимальные концентрации Eu^{2+} и Ce^{3+} были определены на уровне 0.2-0.3 ат. % и 0.02-0.03 ат. %, соответственно. Исходя из этого, соактивирование ионами обоих РЗЭ одновременно при синтезе ALON:Eu,Ce осуществляли согласно схеме, представленной на рис. 2.

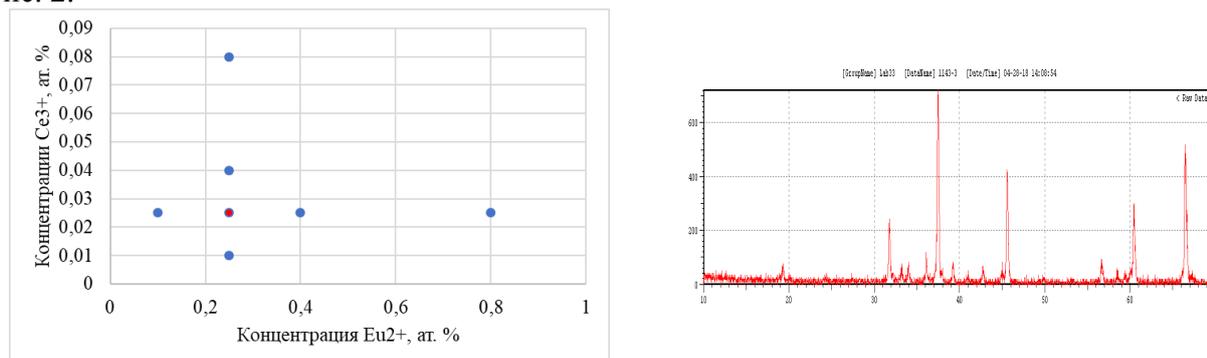


Рис.2 Концентрации Eu^{2+} и Ce^{3+} в образцах ALON:Eu,Ce (слева); рентгенограмма образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.25\text{Eu}^{2+}:0.025\text{Ce}^{3+}$ (справа).

Полученные образцы демонстрируют фазовую однородность (рис.2) и высокую интенсивность свечения (рис.3). В спектрах ИКЛ всех образцов наблюдаются широкая полоса с максимумом около 405 нм, представляющая собой суперпозицию полос, относящихся к $d \rightarrow f$ переходам в ионах Eu^{2+} и Ce^{3+} . Отметим, что положение максимума фактически не зависит от концентраций обоих ионов – меняется лишь общая интенсивность свечения. Анализ интенсивностей показывает, что наибольшая интенсивность ИКЛ достигается при концентрации Eu^{2+} в 0.25 ат. % и Ce^{2+} в 0.04 ат. %. Показано, что при одновременной активации алона ионами Eu^{2+} и Ce^{2+} , ионы европия оказывают тушащее действие на люминесценцию.

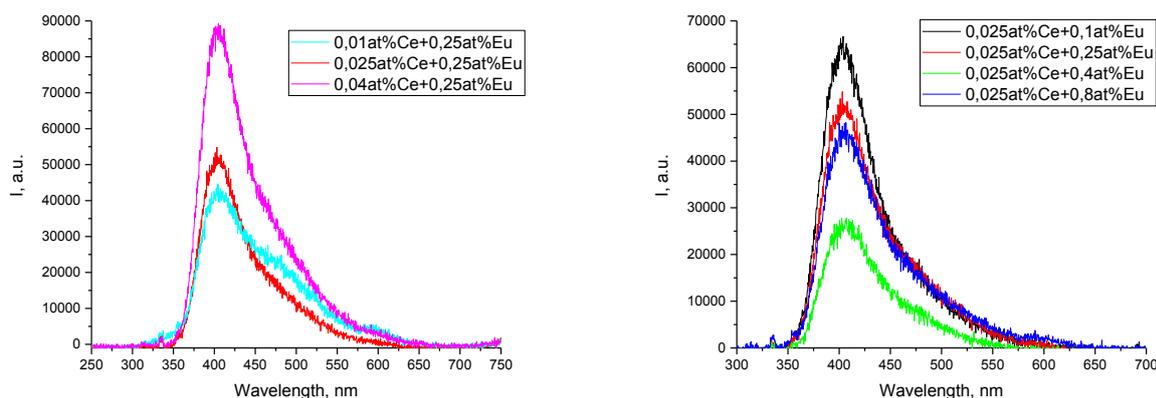


Рис.3 Спектры ИКЛ образцов ALON:Eu,Ce: при постоянной концентрации Eu^{2+} – слева, при постоянной концентрации Ce^{3+} – справа.

Активирование ALON ионами Tb^{3+} осуществляли в диапазоне концентраций от 0.025 до 0.5 ат. %. Согласно данным рентгенофазового анализа во всех образцах основной фазой является γ -алон (рис.4). При повышении концентрации Tb^{3+} наблюдается появление небольших количеств фазы алюмината тербия (появление примесных фаз алюминатов РЗЭ отмечается исследователями во всех системах алон-РЗЭ и также фиксировался нами ранее при

изучении образцов ALON, активированного ионами Eu^{2+} и Ce^{3+} , при достижении концентрации допирующего иона в 0.4-0.5 ат. %). В спектрах люминесценции ALON:Tb как правило наблюдаются характерные узкие полосы с максимумами в диапазоне 380-620 нм, соответствующие внутрицентровым $4f \rightarrow 4f$ переходам в ионах Tb^{3+} . Наиболее яркая полоса для Tb^{3+} с максимумом около 540 нм соответствует переходу $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$. При низких концентрациях ионов Tb^{3+} в спектрах проявляются 3 широких полосы с максимумами при 320, 390 и 595 нм, которые можно отнести к свечению собственных дефектов в матрице ALON. При достижении концентрации тербия в 0.1 ат. % интенсивность этих полос существенно снижается.

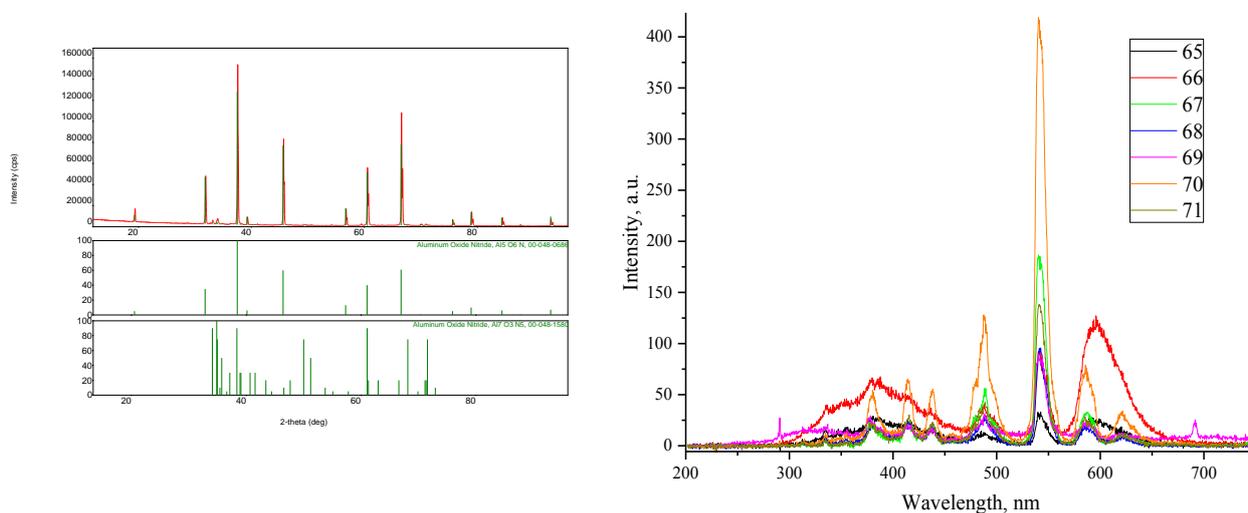


Рис.4 Рентгенограмма образца $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}:0.01\text{Tb}^{3+}$ (слева); спектры ИКЛ образцов алона, активированного ионами Tb^{3+} (справа).

Максимальная интенсивность свечения образцов ALON:Tb достигается при концентрации активатора в 0.4 ат. %, дальнейшее повышение концентрации приводит к снижению интенсивности люминесценции, вследствие концентрационного тушения. Каждый ион в зависимости от матрицы характеризуется собственным порогом концентрационного тушения, как правило, он не превышает 1 ат. %. В дальнейшем планируется исследование оптических свойств алона с двойной активацией ионами $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ и $\text{Tb}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку работы (проект № 17-03-00630).

Работа частично выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации, контракт № 02.А03.21.0006.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Swab J.J., LaSalvia J.C., Gilde G.A., Patel P.J., Motyka M.J. Transparent armor ceramics: ALON and spinel // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1999. Vol. 20. P. 79–84.
2. Maguire E.A., Rawson J.K., Tustison R.W. Aluminum oxynitride's resistance to impact and erosion // *Proc. SPIE.* 1994. Vol. 2286. P. 26-32.
3. McCauley J.W., Patel P. ALON: A brief history of its emergence and evolution // *J. Europ. Cer. Soc.* 2009. V. 29. P. 223–236.
4. Wang Y., Xie X., Qi J., Wang S., Wei N., Lu Z., Chen X., Lu T. Bifunctional behavior of Er^{3+} ions as the sintering additive and the fluorescent agent in Er^{3+} single doped γ -ALON transparent ceramics // *J. Luminesc.* 2016. V. 175. P. 203–206.
5. Патент РФ № 0002656022, 30.05.2018. Рабочее вещество для термолюминесцентной дозиметрии рентгеновского и гамма-излучения / Ягодин В.В., Ищенко А.В., Шульгин Б.В., Гилязетдинова Г.Ф., Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Солнцев К.А.

THE EFFECT OF SPD ON THE MICROSTRUCTURE OF ALMGMNZR ALLOY

Борисова Ю.И., Юзбекова Д.Ю., Калининко А.А., Могучева А.А.
Borisova Yu.I., Yuzbekova D.Yu., Kalinenko A.A., Mogucheva A.A.
Россия, НИУ «БелГУ», *borisova_yu@bsu.edu.ru*

В последние десятилетия популярным направлением стало применение различных режимов обработки металлических материалов с целью получения в них мелкозернистой структуры. Интерес к данным материалам, в первую очередь, вызван возможностью улучшения традиционных конструкционных материалов путем достижения в них нового уровня физических и механических свойств [1-2]. Динамическая рекристаллизация является важным механизмом, контролирующим формирование оптимальной микроструктуры и требуемых свойств в различных материалах [3-4]. Наиболее существенным преимуществом динамической рекристаллизации является то, что необходимая микроструктура может быть сформирована непосредственно во время деформации [3-5].

Протекание процесса динамической рекристаллизации зависит от степени и скорости деформации. В частности, в технологии прессования придерживаются стратегии применения больших коэффициентов вытяжек, которые приводят к значительным величинам степени деформации. После достижения некоторого порога увеличения степени деформации, она перестает играть роль управляющего параметра, и свойства изделия определяют температура и скорость деформации [6]. Таким образом, целью настоящей работы являлось исследовать эволюцию структуры AlMgMnZr сплава в процессе интенсивной пластической деформации (ИПД).

В работе был изучен алюминиевый сплав AlMgMnZr с химическим составом - Al-5,4Mg-0,52Mn-0,1Zr (масс.%). Исследуемый сплав был получен методом непрерывного литья. Полученные слитки были подвержены гомогенизирующему отжигу при температуре 360°C в течение 6 часов. Затем для получения определенной микроструктуры к сплаву применили три различных режима термомеханической обработки:

1) Для устранения недостатков, присущих литой структуре, была проведена промежуточная деформация, методом прокатки при комнатной температуре со степенью обжатия 70% и дальнейшим рекристаллизационным отжигом при температуре 400°C в течение 2 часов, с последующим охлаждением на воздухе. Данное состояние материала далее будет обозначаться как крупнозернистое (КЗ).

2) Для измельчения зерна было проведено равноканальное угловое прессование (РКУП) при температуре 300°C до истинной степени деформации ~12. В процессе данной обработки была сформирована ультрамелкозернистая (УМЗ) структура.

3) После РКУП была проведена холодная прокатка (ХП) при комнатной температуре и степени обжатия 80%. Данное состояние материала далее будет обозначаться как субмикроструктурное (СМК) состояние.

Структурные исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 600 FEG, оборудованного анализатором дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) и системой построения карт разориентировок (OIM), и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 с энергодисперсионной приставкой INCA для определения химического анализа.

Типичная микроструктура исследуемого AlMgMnZr сплава в различных состояниях представлена на рисунке 1, а структурные параметры для наглядности представлены в таблице 1. В исследуемом сплаве после рекристаллизационного отжига при температуре 400°C наблюдается неоднородная по размеру зерен микроструктура (рис. 1 (а, а')). Крупные и относительно равноосные зерна имеют средний размер 22,0 мкм, а мелкие зерна, расположенные по границам крупных зерен, имеют размер 6,5 мкм (рис. 1(а)). Внутри зерен были обнаружены равномерно распределенные некогерентные частицы Al₆Mn со средним размером 35 нм. По EBSD-картам была оценена удельная доля большеугловых границ (БУГ) зерен, которая составила ~93%. Средний угол разориентировки равен 33° (рис. 2 (а)). Плотность дислокаций в КЗ состоянии составила ~10¹³ м⁻².

Таблица 1. Структурные параметры исследуемого сплава в различных состояниях

	КЗ	УМЗ	СМК
Размер зерна d, мкм	22	1,5	1
Размер частиц Al ₆ Mn, нм	35	25	25
Доля БУГ, %	93	62	43
Угол разориентировки, °	33	27	21

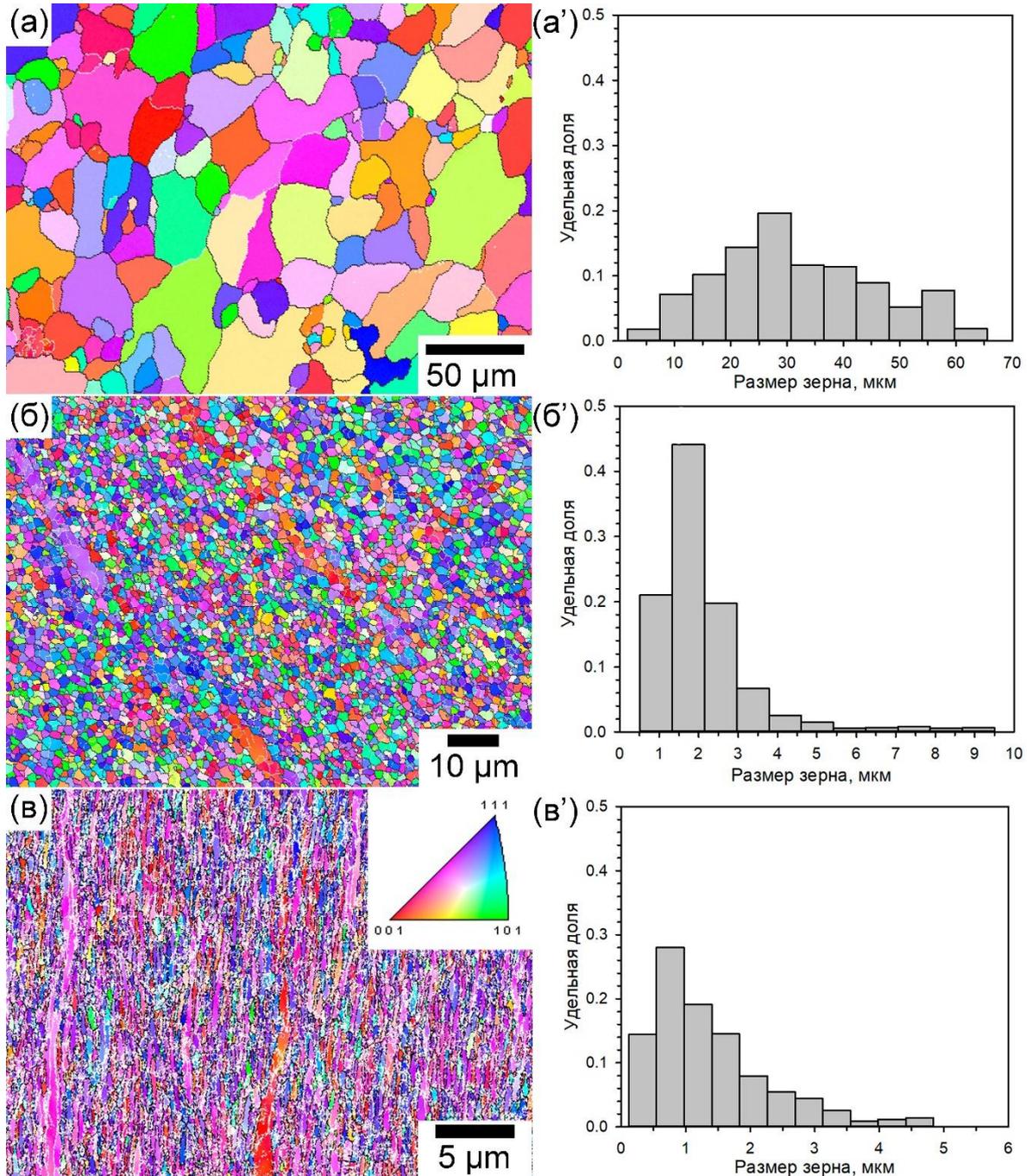


Рис. 1 EBSD-карты и гистограммы распределения зерен по размеру исследуемого сплава в КЗ состоянии (а); УМЗ состоянии (б) и СМК состоянии (в).

В результате РКУП средний размер рекристаллизованных зерен уменьшился до 1,5 мкм (рис. 1 (б, б')). Доля рекристаллизованных зерен составила 90%. Размер некогерентных частиц Al₆Mn внутри зерен практически не изменился в процессе измельчения и составил 25 нм. Средний угол разориентировки и доля БУГ уменьшилась до 27° и 62% (рис. 2 (б)), соответственно.

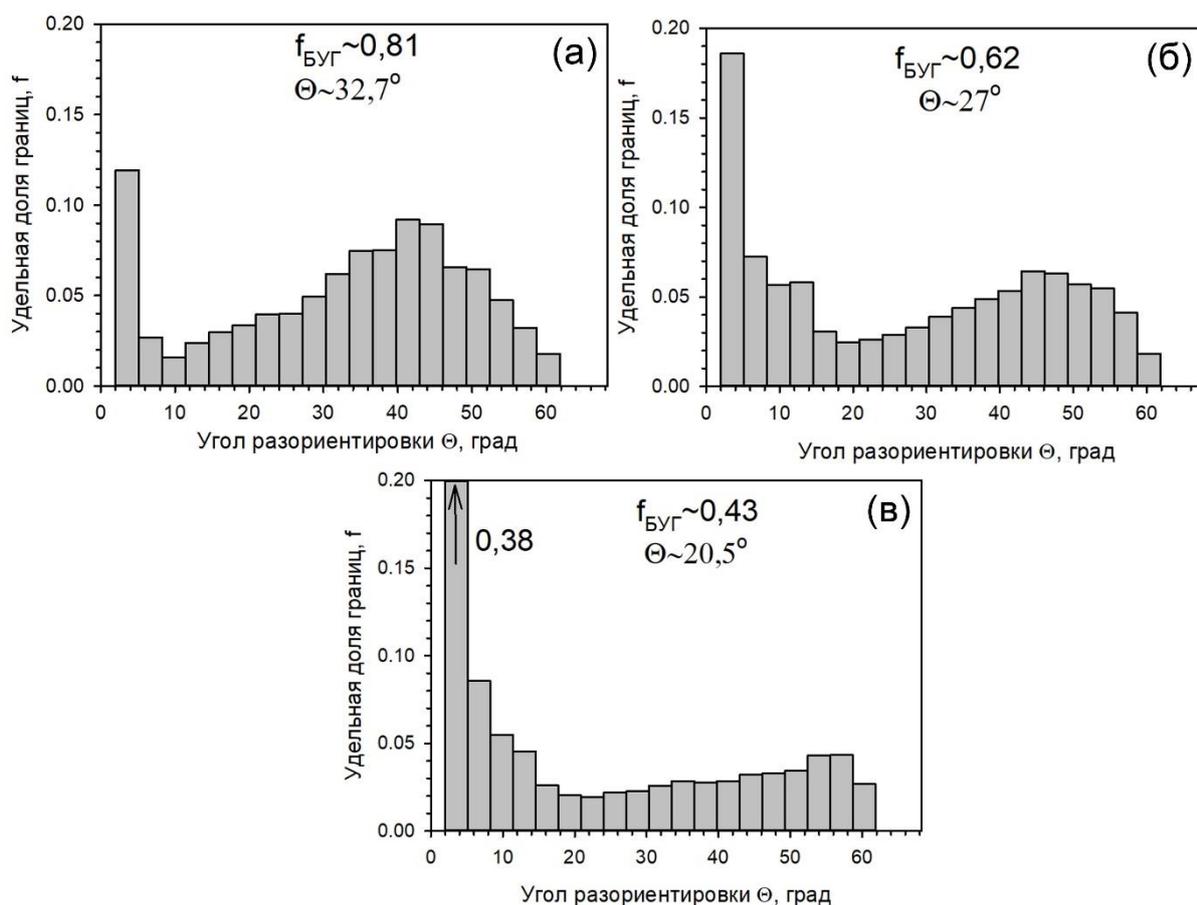


Рис.2 Гистограммы распределения межзеренных разориентировок исследуемого сплава в КЗ состоянии (а); УМЗ состоянии (б) и СМК состоянии (в).

Исследование структуры методом EBSD-анализа образца после ХП показало, что зерна приобрели вытянутую форму (рис. 1 (в, в')), средний размер зерен составил ~1 мкм. По данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер некогерентных частиц Al₆Mn не изменился. Средний угол разориентировки и доля БУГ уменьшилась до 21° и 43% (рис. 2 (в)), соответственно. Отметим, что постепенное уменьшение среднего угла разориентировки в исследуемом сплаве связано с постепенным ростом доли малоугловых границ (МУГ) при деформации.

Средняя плотность дислокаций была оценена с помощью EBSD-анализа по кривизне решетки с использованием параметра средней разориентировки границ [8] с использованием уравнения Франка:

$$\Theta_{\text{КАМ}} = 2 \sin \frac{\theta}{2} = \frac{Nb}{h} \quad (1)$$

где θ - разориентировка, созданная стенкой, состоящей из N дислокаций, b - вектор Бюргерса, h соответствует размеру шага сканирования.

Плотность дислокации ρ определяется отношением числа дислокаций на площадь поверхности (2):

$$\rho = \frac{N}{S} \quad (2)$$

где площадь поверхности S (геометрия сканирования) равна $S = \sqrt{3}h^2/2$. Отсюда следует, что плотность дислокаций может быть оценена из следующего соотношения:

$$\rho = \frac{2\theta}{\sqrt{3}hb} \quad (3)$$

Значения, используемые для расчетов плотности дислокаций, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значение параметров в формулах (1-3)

	h, мкм	$\Theta_{\text{КАМ}}$	b, нм	ρ , м ⁻²
УМЗ	0,2	0,72830	0,286	$1,4 \times 10^{14}$
СМК	0,05	1,09021	0,286	$8,8 \times 10^{14}$

Исходя из изложенного, можно сделать следующие основные выводы:

1) В процессе измельчения структуры при РКУП и ХП доля БУГ и средний угол разориентировки постепенно снижаются с 0,81 и 32,7° в КЗ состоянии до 0,43 и 20,5° в СМК состоянии соответственно.

2) Средний размер дисперсных частиц Al₆Mn не изменяется в процессе измельчения зеренной структуры методом РКУП и ХП.

3) ИПД методом РКУП и последующей ХП приводит к существенному повышению плотности дислокаций с $\sim 10^{13}$ м⁻² до $8,8 \times 10^{14}$.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (Соглашение № 17-72-20239) с использованием оборудования ЦКП "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Markushev M.V., Vinogradov A. Room temperature mechanical properties of submicrocrystalline commercial aluminum alloys processed by severe plastic deformation //Severe Plastic Deformation: Towards Bulk Production of Nanostructured Materials, 2006, С. 233-247.
2. Dao M. et al. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals //Acta Materialia, 2007, Т 55. №. 12. С. 4041-4065.
3. Sakai T. et al. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions //Progress in materials science, 2014, том 60. С. 130-207.
4. Huang K., Logé R. E. A review of dynamic recrystallization phenomena in metallic materials //Materials & Design. 2016, Т 111. С. 548-574.
5. Zhao P. et al. Microstructural and micromechanical evolution during dynamic recrystallization //International Journal of Plasticity, 2018, Т 100. С. 52-68.
6. Логинов Ю. Н., Антоненко В., Влияние деформации на уровень механических характеристик прессованных заготовок из сплава АМг6 //Заготовительные производства в машиностроении, 2010, № 7. С. 14–19.
7. Zhilyaev A. P. et al. Grain refinement kinetics and strengthening mechanisms in Cu–0.3 Cr–0.5 Zr alloy subjected to intense plastic deformation //Materials Science and Engineering: A, 2016, Т. 654. С. 131-142.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СТРУКТУРЫ ЖАРОСТОЙКИХ β NiAl+ γ' Ni₃Al СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ni-Al-Co FEATURES OF THE CRYSTALLIZATION AND STRUCTURE OF THE HEAT-RESISTANT β NiAl + γ' Ni₃Al Ni-AL-CO SYSTEM ALLOYS

Булахтина М.А.¹ Поварова К.Б.¹, Дроздов А.А.^{1,2}, Антонова А.В.¹, Морозов А.Е.¹
Bulakhtina M.A., Povarova K.B., Drozdov A.A., Antonova A.V., Morozov A.E.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, *m_sm@inbox.ru*

² Россия, ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П.Бардина»

Интерметаллиды (ИМ) - перспективные материалы для высокотемпературного применения, обладающие хорошим сочетанием жаропрочности и жаростойкости, относительно низкой плотностью, большей пластичностью и вязкостью разрушения, тепло- и электропроводностью по сравнению с керамическими материалами. Аллюминиды никеля β -NiAl и γ' -Ni₃Al имеют достаточно высокую температуру плавления 1638 и 1395°С, умеренную плотность $\rho=5,86$ и $7,50$ г/см³, соответственно. Эти ИМ сплавы имеют более

высокую стойкость к окислению, чем жаропрочные никелевые суперсплавы, благодаря более высокому содержанию алюминия. Наиболее продвинутыми сплавами на основе алюминидов никеля являются литейные промышленные многокомпонентные сплавы на основе Ni3Al с направленно закристаллизованной (НК) структурой естественного эвтектического ($\gamma'+\gamma$) композита, сохраняющие гетерофазную структуру вплоть до температуры солидус [1]. Сплавы легированные Cr, Mo, W, Co, Re, Ti и РЗМ демонстрируют высокие характеристики жаропрочности при температурах вплоть до 1150-1200° длительно и до 1250-1300°С кратковременно [2-4].

Целью настоящей работы является изучение особенностей кристаллизации и формирования структуры гетерофазных ($\gamma'+\beta$) и ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавов, жаростойких до 1300°С, с плотностью не более $\sim 7,2$ г/см³. Система Ni-Al-Co была взята за основу для разработки жаростойких конструкционных сплавов, поскольку кобальт является одним из основных легирующих элементов конструкционных сплавов на основе Ni3Al, а также одним из компонентов жаростойких покрытий на основе NiAl. Часть диаграммы состояния с содержанием Al до 40 ат. % приведена на рис. 1 а. Никель образует с кобальтом непрерывный ряд твердых растворов (γ), изоструктурные NiAl и CoAl ($T_{пл}=1633^\circ\text{C}$) образуют непрерывные ряды твердых растворов (β). Максимальная растворимость Co в твердом растворе на основе Ni3Al (γ') составляет 22 ат. %. С повышением температуры от 900 до 1300°С растворимость Co в Ni3Al (γ') резко уменьшается, растворимость Al в γ (Ni,Co) твердом растворе возрастает с 12-15 до ~ 20 -21 ат.%, а трехфазная область резко сужается и сдвигается в сторону меньших содержаний кобальта (от 25-42 до 8-10 ат. %) [5]. Составы исследуемых сплавов приведены в таблице 1.

Слитки изготавливали методом вакуумной индукционной плавки (ВИП). Прутки $\varnothing 16$ мм, $l=180$ мм получали направленной кристаллизацией с градиентом кристаллизации $G=150^\circ\text{C}/\text{см}$ и скоростью кристаллизации $R=5$ мм/мин. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на приборе «LEO-1420» с использованием энергодисперсионного микроанализатора «Oxford». Микроструктуру исследовали на оптическом микроскопе «Olimpus GX51» и растровом электронном микроскопе LEO-1420. Температуры фазовых превращений при кристаллизации определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 404 F1.

Изучение температур фазовых превращений в сплавах в сочетании с данными анализа их структур и фазового состава показало, что при кристаллизации с последующим охлаждением в интервале подсолидусных температур 1323-1364°С в сплавах происходит ряд фазовых превращений, определяющих сложный фазовый состав и структуру сплавов, полученных методом направленной кристаллизации.

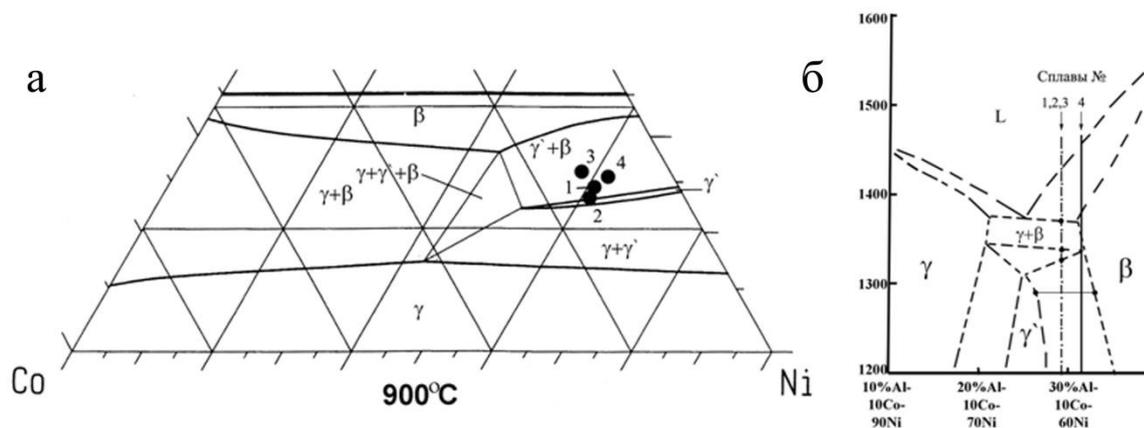


Рис.1 (а) - участок изотермического сечения системы Ni-Al-Co при 900°С; (б)- схема реакций с участием жидкой фазы и β -NiAl диаграммы состояния Ni-Al-Co, разрез при (8-10) ат. % Co.

Таблица 1. Составы сплавов системы Ni-Al-Co (ат. %)

Сплав №	Фазы	Ni	Al	Co	Легирующие элементы	Плотность, г/см ³
1	$\beta+\gamma'$	60,74	27,76	10,08	0,39Re, 0,86Ti, 0,05La, 0,12C	7,1
2	$\beta+\gamma'$	60,55	28,82	9,99	0,25Re, 0,21Ta, 0,06La, 0,12C	7,08
3	$\beta+\gamma'$	60,41	27,74	10,45	0,44Re, 0,84 Ti, 0,04La, 0,08C	7,07
4	$\beta+\gamma'$	58,07	31,98	8,02	0,4Re, 1,43Ti, 0,04La, 0,06C	7,0
5 (ВКНА-25)	$\gamma'+\gamma$	67,37	17,5	4,2	0,42Re, 6,2Cr, 0,6Ti, 0,01La, 3,7(W+Mo)	8,1
6 (ИМ730)	$\gamma'+\gamma$	70,6	20,9	-	7Cr, 0,11Zr, 0,48B, 0,91Mo	7,46
7	$\beta+\gamma'+\gamma$	56,75	26,4	16,4	0,25Re, 0,19Ta, 0,002La	7,30
8	$\beta+\gamma'+\gamma$	58,39	26,9	10,0	0,19Re, 4,25Cr, 0,26Ta, 0,004La	7,20
9	$\beta+\gamma'+\gamma$	62,74	27,1	10,0	0,001La, 0,16Hf	7,22
10	$\beta+\gamma'+\gamma$	62,14	27,5	10,2	0,16Y	7,19

Кристаллизация ($\gamma'+\beta$) сплавов с ~10 ат. % Co, ~29 ат. % Al проходит по эвтектической реакции $L \leftrightarrow \gamma+\beta$ (рис. 1 б). Эвтектика ($\beta+\gamma$) имеет вид вырожденной эвтектики (γ в междендритном пространстве β дендритов) (рис. 2 а). При охлаждении от температуры солидус происходят следующие процессы. На межфазной границе β/γ происходит перитектоидное превращение $\beta+\gamma \rightarrow \gamma'$, в результате чего на периферии крупных выделений γ фазы эвтектического происхождения образуются ободки γ' - фазы с повышенным содержанием алюминия (рис. 2 в). Превращение происходит через трехфазную область ($\beta+\gamma+\gamma'$). С понижением температуры из пересыщенного твердого раствора на основе β выделяются крупные перистые выделения γ - фазы с повышенным содержанием алюминия (высокотемпературный распад) и более дисперсные перистые выделения γ' - фазы при температурах ниже 1300° (рис. 2 б).

Структура сплава с ~8 ат. % Co, ~32 ат. % Al после НК и ТО свидетельствует о том, что содержание никеля в сплаве ниже его предельной растворимости в β -NiAl. В связи с этим сплав кристаллизуется по другой схеме ($L+\beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta+\gamma'$), минуя эвтектическую реакцию $L \leftrightarrow \gamma+\beta$ (рис. 1б). Фаза β формируется из расплава. При понижении температуры ниже линии сольвус, в литом материале образуются более крупные (толщина до 4 мкм) перистые вторичные выделения γ (температуры в интервале $\gamma+\beta \leftrightarrow \gamma'$ превращений) и более тонкие (толщиной до 2 мкм) вторичные выделения γ' - фазы (рис. 2 г, д). В ($\gamma'+\beta$) сплаве с ~8 ат. % Co, ~32 ат. % Al рений входит в состав изолированных дисперсных включений, обозначенных как Re_ч (рис. 2 д, е), которые представляют собой твердые дисперсные частицы (размером 100-200 нм), выделяющиеся преимущественно в β матрице. Скопления в β матрице таких же частиц, в которых сконцентрирован рений, изредка встречаются в сплавах с ~10 ат. % Co, ~28 ат. % Al. Идентифицировать частицы не удалось. На основании ранее проведенных исследований

сплавов типа ВКНА, в которых были обнаружены дополнительные фазы, содержащие рений, можно предположить, что Re_4 представляют собой ТПУ фазу.

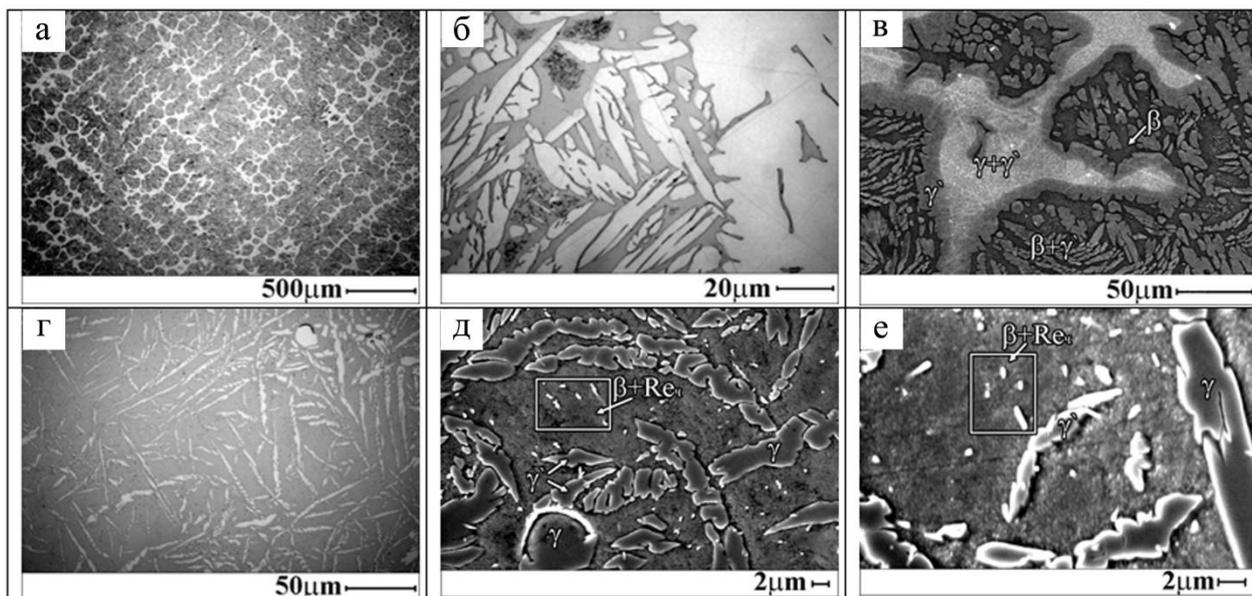


Рис.2 Микроструктуры сплавов №2 (ат. %) 60,55%Ni, 28,82%Al, 9,99%Co, 0,25%Re, 0,21%Ta: а, б, в - НК; №4 (ат. %): 58,07%Ni, 31,98%Al, 8,02%Co, 0,4%Re, 1,29%Ta, 0,01%La, 0,09%C: г, д- НК, е- после ТО при 1300°C 2 ч.

Следует отметить одну характерную особенность рений содержащих сплавов исследуемой системы, в которых присутствуют γ' , β и γ фазы. Рений практически не растворяется в β - и γ' - фазах с упорядоченными кристаллическими решетками. Во всех сплавах он сосредоточен в γ - фазе с неупорядоченной г.ц.к. кристаллической решеткой. Поэтому присутствие γ - фазы в литых сплавах косвенно подтверждается отсутствием растворимости рения в β - и γ' - фазах и наличие его растворимости в выделениях, которые идентифицированы, как γ - фаза, несмотря на более высокое содержание в ней алюминия (>20 ат. %), чем следует из двойной диаграммы состояния.

Отжиг при температуре 1300°C в течение 2 ч проводили с целью выявления возможных изменений структуры и фазового состава литейных сплавов (деталей, изготавливаемых литьем) при максимально возможной рабочей температуре. Характерные микроструктуры сплавов после НК и термической обработки (ТО) сплавов из фазовой области ($\gamma'+\beta$) приведены на рис. 2. ТО при 1350°C в течение 50 ч приводит к значительному укрупнению всех структурных составляющих, выравниванию состава крупных выделений (γ'/γ) и образованию мартенсита в о.ц.к. (B2) β -фазе.

Структура сплава ~8 ат. % Co, ~33 ат. % Al как в литом состоянии, так и после ТО при 1300°C 2 ч является трехфазной (рис. 1 д, е). В β матрице видны перисто-игольчатые выделения γ - и γ' - фаз, различающиеся по составу: более крупные содержат Re и, по-видимому, представляют собой неравновесную высокотемпературную γ - фазу (по данным МРСА). В β матрице видны обогащенные рением скопления наноразмерных частиц (Re_4).

На основании анализа приведенных в работе данных можно предложить схему фазовых превращений, происходящих в ($\gamma'+\beta$) сплавах Ni-(8-10)% Co-(28-32)% Al (рис. 1 б).

Монокристаллы сплава №5 имеют дендритно-ячеистую структуру (рис. 3 а). Дендриты имеют двухфазную структуру: участки γ' -Ni₃Al матрицы разделены тонкими, иногда прерывистыми, прослойками γ - твердого раствора на основе никеля. В междендритном пространстве расположены крупные включения первичных выделений γ' -Ni₃Al, внутри которых расположены включения с повышенным содержанием Al (рис. 3 г).

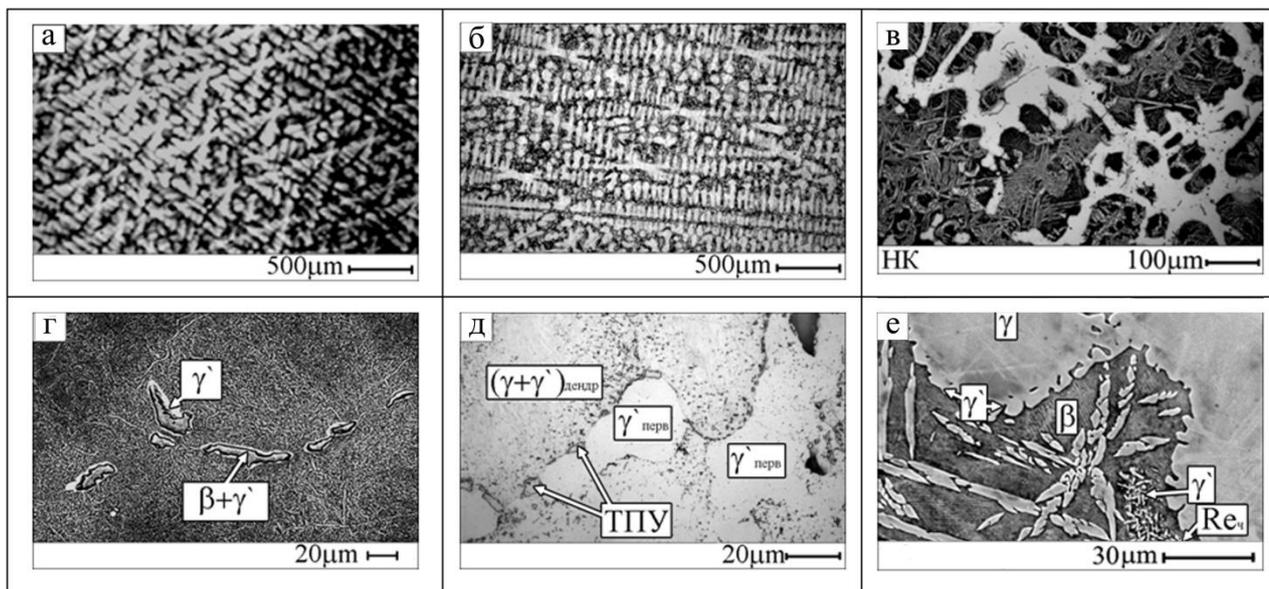


Рис.3 Микроструктуры сплавов №5 (ат. %) 67,37%Ni, 17,5%Al, 4,2%Co, 0,42%Re, 6,2%Cr, 0,01%La, 0,6%Ti, 3,7%(W+Mo): а, з - НК; №6 (ат. %): 70,6%Ni, 20,9%Al, 7%Cr, 0,48%B, 0,11%Zr, 0,91(W+Mo): б, д; №8 (ат. %) 58,37%Ni, 26,9%Al, 10%Co, 0,19%Re, 4,25%Cr, 0,004%La, 0,26%Ta: в- НК, е- после ТО при 1300°С 100 ч; а, з – ОМ, б, в, д, е – РЭМ.

Структура гетерофазных ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавов сплавов с 16,4 ат. % Co (сплав №7), с 10 ат. % Co и 4,25 ат. % Cr (сплав №8) (рис. 3 в, е), или с 0,16 ат.% Hf (сплав №10), или 0,16 ат. % Y (сплав №10) представляет собой дендриты β - NiAl (оси 1го и 2го порядка) и образовавшуюся в междендритном пространстве при 1370°С по эвтектической реакции $L \leftrightarrow \beta+\gamma$ эвтектику. При подсолидусных температурах 1323-1334°С происходит переход из области ($\gamma+\beta$) в область ($\beta+\gamma'+\gamma$) и далее образование γ' - фазы по реакции $\gamma+\beta \leftrightarrow \gamma'$. В дендритах β - NiAl образуются более тонкие перистые выделения $\gamma'+\gamma$ переменного состава. ТО при 1100, 1200 и 1300°С в течение 100 ч приводит к изменениям структурно-фазового состояния образцов (рис. 3 е). В β матрице происходит укрупнение перистых выделений γ' - фазы, появляются скопления наноразмерных частиц γ' - фазы. По периферии крупных эвтектических выделений γ - Ni на границе с β матрицей хорошо различим «ободок», представляющий собой γ' - фазу, который не содержит рений. При быстром охлаждении от температуры ТО β - фазе образуется мартенсит [5, 6]. По данным МРСА объемная доля рений- содержащих частиц очень мала. Таким образом, рений практически не вносит вклад в упрочнение ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавов с 26-29 ат. % Al с 10 и 16 ат. % Co.

В таблице 2 приведены некоторые механические свойства исследованных в данной работе жаростойких ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавов и для сравнения двух конструкционных ($\gamma'+\gamma$) сплавов на основе γ' - Ni₃Al: для рабочих и сопловых лопаток авиационных ГТД (№5, ВКНА-25 с монокристаллической структурой).

Из таблицы 2 видно, что разработанные новые стойкие к окислению ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавы при высоких температурах значительно уступают конструкционным ($\gamma'+\gamma$) сплавам как с монокристаллической структурой, полученной направленной кристаллизацией, так и с поликристаллической структурой (с равноосным зерном), полученным центробежной разливкой.

Таблица 2. Механические свойства сплавов

Сплав №	T _{исп.} , °С	σ _B , МПа	δ ₅ , %	Долговечность при
№5	20	1070	6-10	σ=60 МПа τ =100ч при 1200°С
	900	680	7-20	
	1100	360	16-19	
№6	20	600	7,8	
	900	540	9,6	
	1100	270	7,5	
	1100	55, 62, 63	90,79, 89	
№7	20	640, 637,	3,0, 4,6	
	1100	65	70, 79,81	
№8	20	451, 471	4,6, 7,8	σ =9,81 МПа τ =1,75 ч при 1200°С
	1100	53,53	52,	
№9	1100	67, 68	79	
	1200	28	75, 100	

Схема кристаллизации и высокотемпературные фазовые превращения в исследованных ($\gamma'+\beta$) сплавах приводят к формированию перистых структур: выделению более пластичных γ и γ' - фаз в хрупкой β матрице. Таким образом, можно предполагать, что сплавы с фазовым составом ($\beta+\gamma'$) с 29-33 ат. % Al при 8-10 % Co будут иметь более высокую жаростойкость при 1300°С, чем ($\gamma'+\gamma$) сплавы с 17 ат. % Al при 5 % Co при 1150-1200°С, демонстрируя при этом характеристики прочности и жаропрочности, позволяющие их рассматривать, как конструкционные теплостойкие сплавы. Новые ($\beta+\gamma'+\gamma$) сплавы, превосходящие по стойкости к окислению конструкционные ($\gamma'+\gamma$) сплавы №5, 6, но уступающие им в жаропрочности, могут рассматриваться как теплостойкие сплавы для работы на короткий ресурс без покрытий, при 1100°С в изделиях типа створки и проставки регулируемого сопла, элементы камеры сгорания и т.д.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Поварова К.Б. Принципы создания конструкционных сплавов на основе интерметаллидов / К.Б. Поварова, О.А. Банных // Материаловедение. 1999. (Часть 1) №2. С.27-33; (Часть 2) №3. С.29-37.
2. Поварова К.Б. Влияние направленной кристаллизации на структуру и свойства монокристаллов сплава на основе Ni3Al, легированного Cr, Mo, W, Ti, Co, Re и PЗМ / К.Б. Поварова, Ю.А. Бондаренко, А.А. Дроздов, О.А. Базылева, А.В. Антонова, А.Е. Морозов, Э.Г. Аргинбаева // Металлы. 2015. №1. С.50-58.
3. Дроздов А.А. Дендритная ликвация в монокристаллах интерметаллидных сплавов на основе Ni3Al, легированных Cr, Mo, W, Ti, Co, Re / А.А. Дроздов, К.Б. Поварова, А.Е.

- Морозов, А.В. Антонова, М.А. Булахтина // *Металлы*. 2015. №4. С.48-55.
4. Базылева О.А. Влияние температурно-временных параметров кристаллизации на структуру и механические свойства сплавов на основе алюминидов никеля / О.А. Базылева, К.Б. Поварова, Э.Г. Аргинбаева, А.В. Шестаков, А.А. Дроздов // *Металлы*. 2015. №6. С.64-70.
 5. Поварова К.Б. Конструкционные жаростойкие (β -NiAl+ γ' -Ni₃Al) сплавы системы Ni-Co-Al. I. Особенности кристаллизации и структуры сплавов / К.Б. Поварова, А.А. Дроздов, О.А. Базылева, А.Е. Морозов, А.В. Антонова, Ю.А. Бондаренко, М.А. Булахтина, А.А. Ашмарин, Э.Г. Аргинбаева, Н.А. Аладьев // *Металлы*. 2017. №5. С.20-30.
 6. Поварова К.Б. Влияние концентрации кобальта и легирования хромом на строение тепло-, жаростойких (β -NiAl+ γ' -Ni₃Al+ γ -Ni) сплавов системы Ni-Al-Co / К.Б. Поварова, А.А. Дроздов, О.А. Базылева, А.Е. Морозов, А.В. Антонова, Ю.А. Бондаренко, М.А. Булахтина, Э.Г. Аргинбаева, А.В. Амежнов // *Металлы*. 2018. №4. С.50-55.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРСТИК
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9, УПРОЧНЁННОГО БАЗАЛЬТОВЫМИ
ВОЛОКНАМИ**
**INVESTIGATION OF THE PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE
ALUMINUM AK9 ALLOY REINFORCED WITH BASALT FIBERS**

Валихов В.Д. Хрусталеv А.П. Ворожцов А.Б.
Valikhov V.D. Khrustal'ev A.P. Vorozhtsov A.B.

*Россия, Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет,
valihov.snobls@gmail.com*

Перспективность использования композиционных материалов в различных отраслях техники определяется их широким спектром самых различных свойств. Высокая прочность и удельная жёсткость, малая чувствительность к концентраторам напряжений и высокое сопротивление усталостному разрушению, жаропрочность, износостойкость, электропроводность, а также электроизоляционные, антифрикционные. Теплозащитные, эрозионностойкие, радиопрозрачные, радиопоглощающие, энергоёмкие и другие свойства – таков далеко не полный перечень важнейших характеристик этих материалов [1-5].

Композиционный материал был получен с использованием в качестве матрицы алюминиевого сплава АК9 (Al – 85.9-91.6%, Si – 8-11%, Mn – 0.2-0.5%, Mg – 0.2-0.4%) и базальтовых волокон. Длина волокон варьировалась от 49.6 до 83.4 мкм, а диаметр в среднем равен 12.773 мкм. Для получения композиционных материалов применялась стандартная технология литья в кокиль, а введение базальтовых волокон осуществлялось при разливке в струю расплава с последующим механическим перемешиванием при его кристаллизации в течении 30 секунд. Содержание базальтовых волокон в полученном композиционном материале составило 1.5 мас. %.

Установлено, что введение базальтовых волокон способствует улучшению механических свойств алюминиевого сплава АК9. Испытания на твёрдость проводились двумя способами: по шкале Виккерса и по шкале Бриннеля. В частности, введение волокон способствовало повышению твёрдости по шкале Бриннеля, что видно из таблицы 1:

Таблица 1. Твёрдость сплавов АК9 (исходного и с базальтовыми волокнами)

Сплав	Твёрдость по Бриннелю
АК9	68
АК9+базальтовые волокна (образец 1)	82
АК9+базальтовые волокна (образец 2)	79

При испытаниях по шкале Виккерса не удалось получить достоверные результаты т.к. базальтовые волокна не позволяют получить отпечатки, пригодные для измерения. На рисунке

1 можно рассмотреть след на отпечатке от наконечника, предположительно оставленный базальтовым волокном:

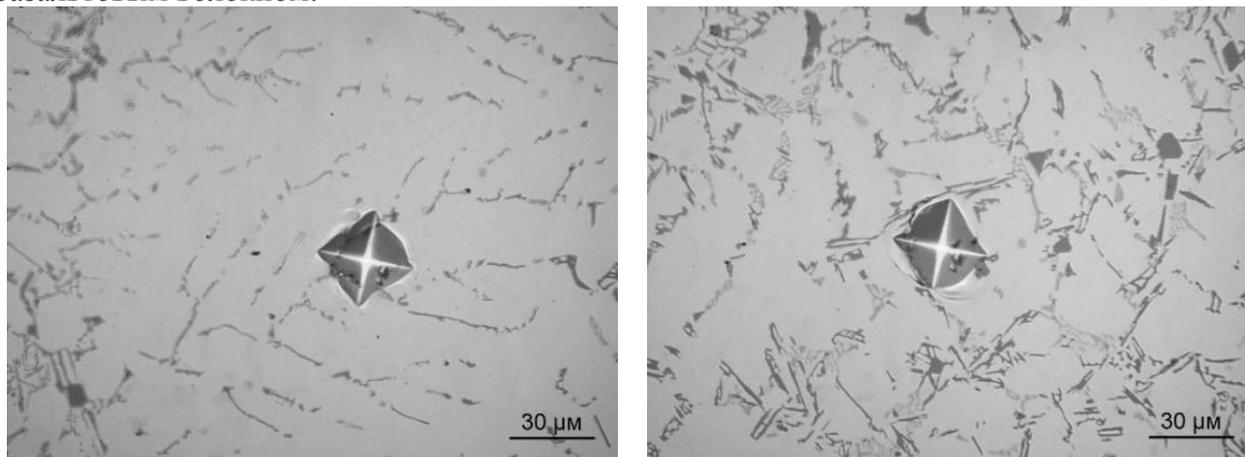


Рис.1 Оптическое изображение поверхности сплава АК9-базальт после измерения твёрдости по Виккерсу.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01252).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zhiming Y. et al. Investigation on mechanical properties and failure mechanisms of basalt fiber reinforced aluminum matrix composites under different loading conditions //Journal of Composite Materials. – 2018. – Т. 52. – №. 14. – С. 1907-1914.
2. Akhlaghi F., Eslami-Farsani R., Sabet S. M. M. Synthesis and characteristics of continuous basalt fiber reinforced aluminum matrix composites //Journal of Composite Materials. – 2013. – Т. 47. – №. 27. – С. 3379-3388.
3. Khalili S. M. R., Daghigh V., Eslami Farsani R. Mechanical behavior of basalt fiber-reinforced and basalt fiber metal laminate composites under tensile and bending loads //Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2011. – Т. 30. – №. 8. – С. 647-659.
4. Данилов П. А. Анализ влияния внешних физических воздействий на процессы литья легких сплавов / Данилов П. А., Хрусталёв А. П., Ворожцов А. Б., Жуков И. А., Промахов В.В., Хмелёва М.Г., Пикущак Е.В., Кветинская А.В. // Вестник томского государственного университета. Математика и механика. – 2018. – № 55. – С. 84–98.
5. Valikhov V. et al. Investigation of structure, mechanical properties and crystallization of aluminum alloys containing aluminum oxide nanoparticles //MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Т. 243. – С. 00022.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGHLY POROUS CERAMIC MATERIALS

Ванштейдт Л.Д., Перевислов С.Н., Богданова А.Д.
Wannstadt L. D., Perevalov S. N., Bogdanov A. D.

*ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,
lvanshteydt@mail.ru*

Samples of baked clay of various rocks with a high content of pores P-56-64% were investigated. The influence of the composition and sintering conditions on the strength, performance and density of the material. The method of optical microscopy examined the boundary of the sample.

On the basis of the data obtained, the important role of the pores is determined, and the influence of such a structure does not degrade the performance of ceramic materials, but, on the contrary, increases.

На протяжении нескольких тысячелетий строительные материалы являются неотъемлемой частью жизни и быта человека. До сих пор представляет большой интерес изучение влияния климатических факторов, коррозионного и эрозионного воздействия, статического нагружения в течение длительного времени на стойкость высокопористой керамики, а также влияние размера пор, их морфологии и распределение в объеме материала на устойчивость к разрушению при внешней нагрузке. Перед нами стояла задача, не меняя показатели по общей и открытой пористости повысить механическую прочность.

Целью работы является определение влияния состава, температуры обжига на механическую прочность образцов при постоянной заданной высокой пористости.

Для эксперимента выбраны общедоступные породы глин: Веселовская (Донецкое месторождение) (образец 1); Латнинская (Воронежское месторождение) (образец 2); глина Печорского месторождения (образец 3); Боровиченская глина (образец 4); Кембрийская глина (образец 5).

Из представленных глин подготовлены образцы с общей пористостью $\Pi = 56-64\%$. Обжиг полученных образцов проводили в муфельной печи SNOL при одинаковых условиях до температуры 1000-1150 °С. Скорость подъема температуры 300 град/ч, изотермическая выдержка при заданной температуре - 30 мин.

Плотность и пористость обожженных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания (рис. 1, таблица 1). Образцы подвергали механическому разрушению при сжатии на испытательной машине Shimadzu AG-50kNXD. Оценку границы разрушения производили методом оптической микроскопии.

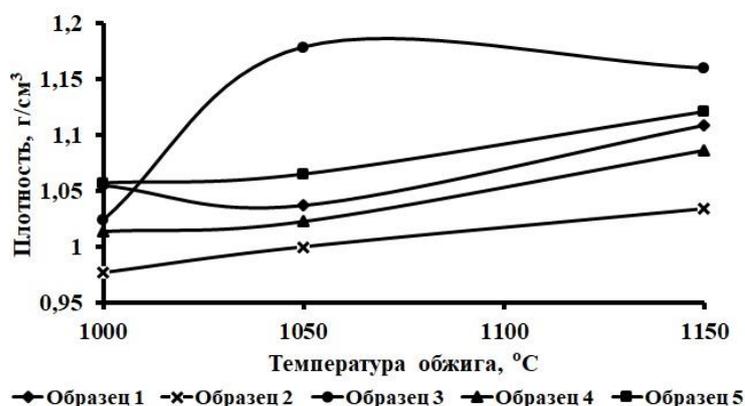


Рис.1 Зависимости изменения плотностей от температуры обжига

Таблица 1. Свойства образцов при разных температурах обжига.

№ Образца	Пористость $\Pi \pm 0,5, \%$			Прочность при сжатии $\sigma_{сж} \pm 0,2$		
	1000 °С	1050 °С	1150 °С	1000 °С	1050 °С	1150 °С
1	61,0	62,0	59,0	22,5	24,7	29,2
2	64,0	63,0	62,0	16,8	22,4	19,7
3	61,0	56,0	57,0	30,1	35,9	48,1
4	62,0	62,0	60,0	15,3	15,4	25,2
5	61,0	61,0	59,0	19,1	18,0	30,8

Уплотнение материала происходит не за счёт уменьшения пористости, а за счет спекания по границам зерен, прохождения диффузионных процессов с минимальным равномерным уменьшением объема пор, керамический материал обретает как бы единый монолитный каркас. Поры в материале имеют правильную (сферическую) форму и равномерно распределены по объему материала (рис. 2). Данные поры не являются концентратором напряжений, а их направленное распределение в объеме увеличивает величину предельной

деформации материала до разрушения. Дальнейшая цель работы, состоит в том, чтобы при сохранении одной и той же концентрации поровой структуры достигнуть максимальных показателей механических свойств, исследовать процессы формирования и образования зерен, изучить текстуру пористой структуры, повысить упругие характеристики материала.

Рассматривая, зону разрушения пористой керамики разных составов можно предположить, что наличие пор стоит рассматривать как центры зарождения зерен кристаллов и укрупнения их в объеме, при этом поровая текстура становится функцией и усиливает, а не ослабевает механическую прочность материала.

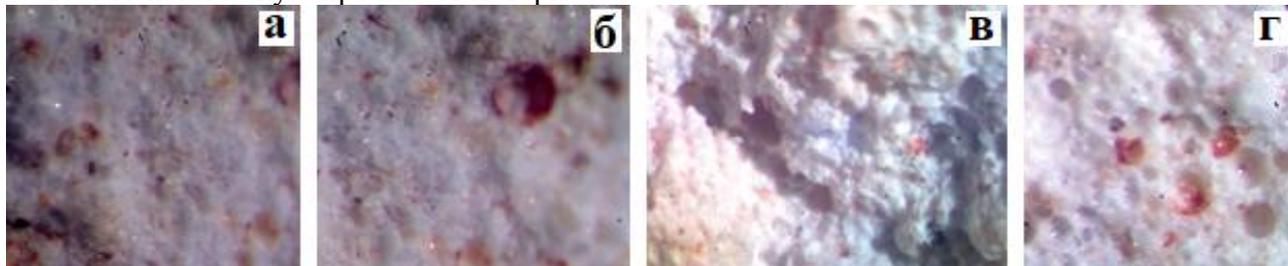


Рис.2 Структура материала (образец 1), обожжённого при разной температуре: а) не разрушенная поверхность; б) зона разрушения (1000 °С); в) зона разрушения (1050 °С); г) зона разрушения (1150 °С). Увеличение 10*.

На Рис. 2 представлены фотографии образца 1, идентичную картину имеют образцы 2-5, где поры могут нести точно такую же функцию. При увеличении нагрузки, скорость распространения трещин в материале снижается. В наших испытаниях взята стандартная глина, из которой изготавливают строительные керамические изделия с марочной прочностью М 150, 200, 300, поэтому наши образцы имеют прочность на сжатие в этих же пределах, при этом образцы из Печорской глины имеют марку М500, их пористость составляет в среднем 60 % и режим обжига не выходит за рамки производственных рекомендуемых параметров.

Представление о поровом пространстве как характеристике, ухудшающей качество строительной керамики, становится сомнительным. Полученные результаты говорят о том, что форма порового пространства, количество пор и их распределение в объеме сильно влияют на формирование структуры, механические и эксплуатационные свойства керамических высокопористых материалов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ PREPARATION AND PROPERTIES DEFINITION OF AEROGELS ON THE BASIS OF EPOXY RESINS

Войтик А.Е.¹, Малков Г.В.², Капашаров А.Т.², Костин А.Ю.², Кнерельман Е.И.²
Voytik A.E., Malkov G.V., Kapasharov A.T., Kostin A.Yu., Knerelman E.I.

¹Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
alexvoytik@gmail.com

²Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, gmalkov@icp.ac.ru

В последние годы большое внимание уделяется получению и изучению свойств аэрогелей – пористых материалов, полученных из влажных гелей с помощью различных методов сушки. Аэрогели представляют собой гели, в которых жидкая дисперсионная фаза полностью заменена на газ – отсюда приставка «аэро» в названии. Вследствие этого аэрогели обладают довольно низкой плотностью, а также они демонстрируют ряд уникальных свойств, как например, прочность и низкая теплопроводность, в некоторых случаях прозрачность и т.д.. Обзор литературы, посвящённой этой теме, показал, что на сегодняшний день аэрогели

получают как из различных неорганических оксидов – кремния, алюминия, олова – так и на основе разнообразных биополимеров, таких как поливиниловый спирт или гуммиарабик [Ошибка! Закладка не определена.]. Также для получения аэрогелей могут использоваться композиты с использованием эпоксидной смолы. Однако об аэрогелях, полученных на основе только эпоксидных смол, в научной литературе упоминаний нет. Поэтому целью данной работы является именно получение аэрогелей на основе эпоксидной смолы и первичное исследование их свойств.

Экспериментальная часть. Для получения гелей на основе ЭД-20 в качестве реагентов брали: саму смолу ЭД-20 (производитель ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», ГОСТ 10587-84, 22,8-23 % мас. эпоксидных групп), DMP-30 (производитель TNJ Chemical, формула – $C_{15}H_{27}N_3O$, 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол, темно-жёлтая вязкая жидкость с неприятным резким запахом), ацетон (х.ч.), CO_2 (х.ч.).

В процессе приготовления реакционных смесей последовательно брали навески смолы ЭД-20, отвердителя DMP-30 и ацетона. Содержание ацетона в различных сериях образцов варьировалось от 0% до 80% масс. Массу DMP-30 рассчитывали как 3% масс. от массы смолы, вся остальная масса смеси – ацетон.

Результаты процесса полимеризации смолы оценивали при помощи метода ИК-спектроскопии – в случае близкого к количественному протеканию процесса на спектрах образцов должны были отсутствовать полосы поглощения в области 970 и 915 cm^{-1} .

Физико-механические исследования на сжатие проводились на испытательной машине Zwick&Roell Z010 согласно ГОСТу 4651-2014.

Оценка удельной площади поверхности осуществлялась методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) на приборе Autosorb-1 производства Quantachrome. В качестве газ-адсорбента использовали азот. Далее измеряли количество азота, адсорбированного или десорбированного на поверхности и в порах образца при достижении равновесия в системе для каждого из заданных значений парциального давления азота. Полученные данные использовали для построения изотерм адсорбции и дальнейшей оценки удельной площади поверхности полученных образцов.

Оценку плотности образцов проводили путём определения их масс, объёма и относили массу к соответствующему объёму каждого образца.

Результаты и обсуждения. Сшивка эпоксидных олигомеров происходит в результате раскрытия эпоксидной группы смолы с приобретением отрицательного электрического заряда на атоме кислорода раскрывшегося цикла и положительного – на атоме азота в отвердителе. Присоединение следующей молекулы смолы осуществляется путём образования простой эфирной связи С-О-С и появлением отрицательного заряда на атоме кислорода эпоксидной группы уже второй молекулы смолы и т.д. (Рис.1) [Ошибка! Закладка не определена.].

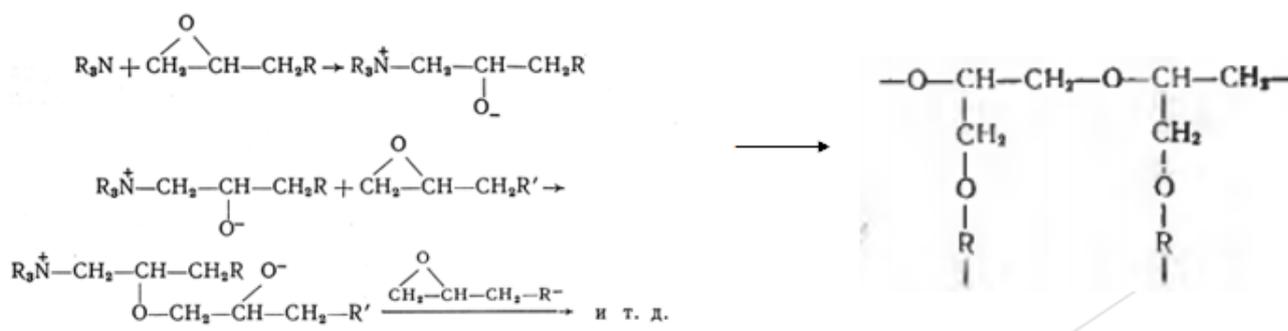


Рис.1 Схема образования полимера под действием третичных аминов или оснований Манниха.

После проведения реакции и получения гелей, растворитель (ацетон) удаляли из пор методом сверхкритической сушки при температуре 35°C и давлении 250 атм. После этого 2 образца также сушили при температуре 150°C, в результате чего один из образцов потрескался изнутри, а для второго наблюдали сильное уменьшение объёма (усадку).

По результатам ИК-спектроскопического анализа можно сделать выводы о близком к количественному протеканию процесса полимеризации смолы, сопровождающегося раскрытием эпоксидных групп – все образцы показали отсутствие полос поглощения в области 970 и 915 см⁻¹.

Было проведено определение плотности и физико-механических характеристик полученных образцов методом испытания на сжатие. Результаты испытаний показали, что предельная прочность аэрогелей А-6-60/50 значительно ниже, чем у отверждённой смолы А-3-0. Однако удельные характеристики прочности (прочность при разрушении, отнесённая к плотности) для аэрогелей оказалась несколько выше, чем для отверждённой смолы А-0 (Рис.2 и Рис.3).

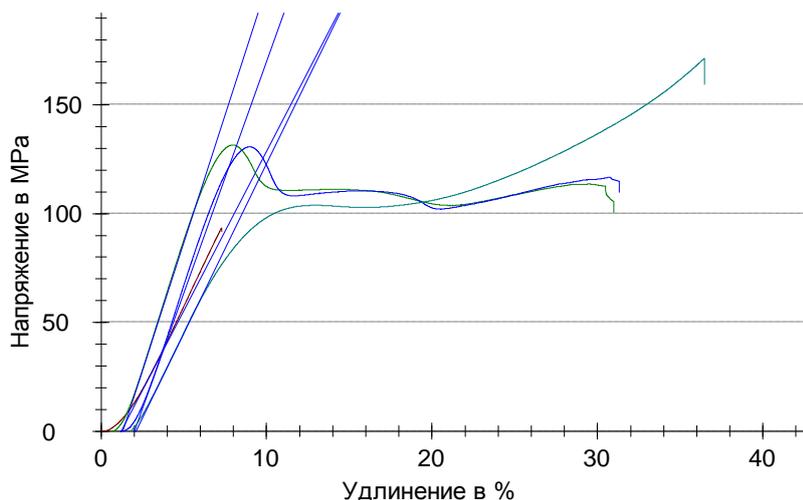


Рис.2 График зависимости напряжения от относительной деформации при испытании образцов А-3-0 методом сжатия по ГОСТ 4651-2014.

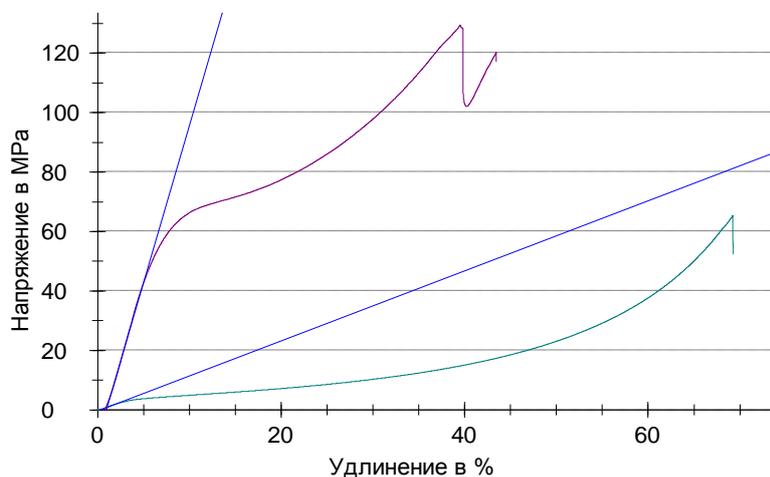


Рис.3 График зависимости напряжения от относительной деформации при сжатии по ГОСТ 4651-2014 образцов А-60 и А-60-150, нагретого до 150°С после сушки СКФ.

Анализ тепло-физических свойств методом ДСК показал, что для образцов А-0, А-20 и А-40 характерны процессы стеклования при температурах 115-130°С, а для образцов А-60 – при температурах 125-135°С.

Результаты исследования образцов методом БЭТ показали, что приемлемый показатель удельной площади поверхности имеет только образец А-60 – 146,6 м²/г. Для образца А-20 эта величина составила около 6 м²/г.

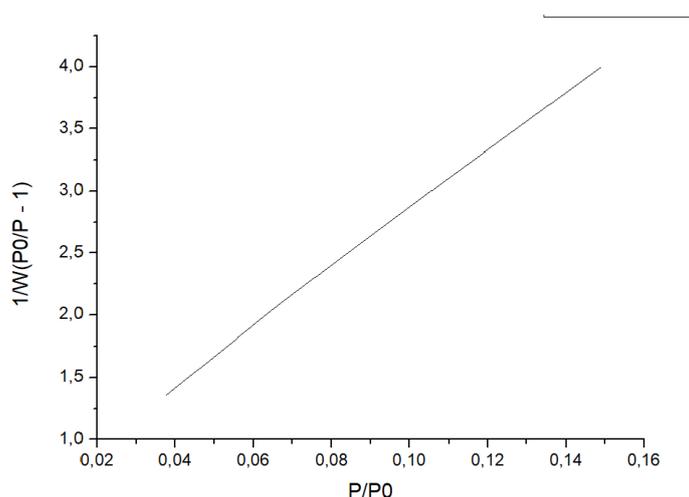


Рис.4 Кривая БЭТ для образца А-6-60/50.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ
ОТВЕРЖДЕННОГО ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ИЗМЕНЕНИЕ ЕГО
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ**
**INVESTIGATION OF INFLUENCE OF RATIO THE COMPONENTS OF THE CURED EPOXY
BINDER ON THE CHANGE IN ITS PHYSICAL AND MECHANICAL PARAMETERS**

Гарифуллин Н.О., Малков Г.В., Комаров Б.А.
Garifullin N.O., Malkov G.V., Komarov B.A.

Россия, Институт проблем химической физики РАН, nilsongarifullin@gmail.com

На сегодняшний день развитие таких высокотехнологических областей как аэрокосмическая и машиностроительная, не может осуществляться без качественных полимерных материалов, к которым предъявляются всё более серьёзные требования, как по эксплуатационным, так и по функциональным характеристикам. Среди полимерных материалов особое место занимают полимерные композиционные материалы (ПКМ). В качестве полимерных матриц ПКМ для высокопрочных изделий используются термореактивные связующие, в том числе на основе эпоксидных олигомеров. Свойства связующего определяется видом отвердителя и химическим строением эпоксидного олигомера, а также их соотношением.

Идея работы возникла после того, как в 2014 году Комаровым Б.А. была проведена серия синтезов эпоксиаминного связующего на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и чистого ДАДФМ с различным мольным соотношением компонентов (аминных (NH) и эпоксидных (EP) групп). Полученные результаты приведены на Рисунках 1а 1б.

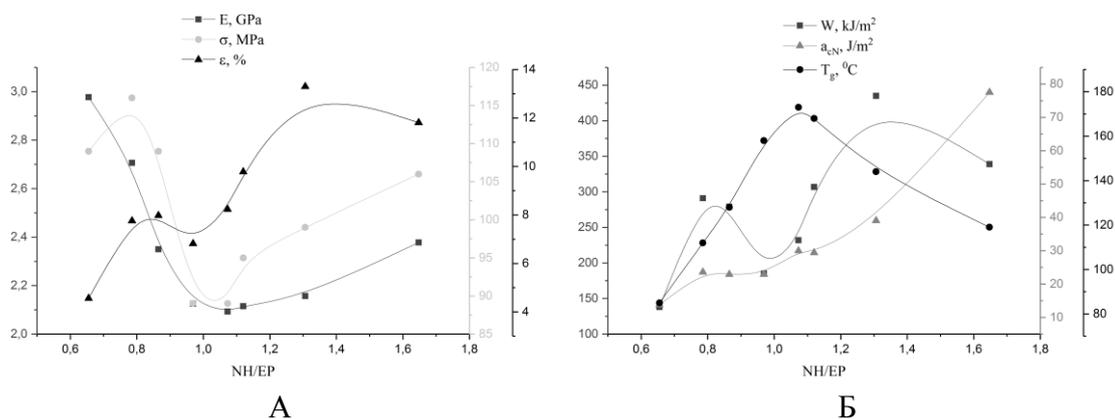


Рис.1 А), Б) Графики зависимостей физико-механических характеристик эпоксидного связующего от мольного соотношения компонентов NH/EP.

Как можно судить из графиков на Рисунке 1, при соотношении NH/EP=0,75 прочность при растяжении и модуль упругости достигают максимального значения, а при соотношении NH/EP=1 максимума достигает температура стеклования, прочность уменьшается на 27%, а модуль упругости на 42%.

Для подтверждения этих результатов в нашей работе был поставлен ряд синтезов по получению отвержденного эпоксидного связующего, представляющего собой смесь, состоящую из эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя технического 4,4'-диаминодифенилметана (ДАДФМ), марки ТОНОКС. Мольное соотношение концентраций аминных (NH) и эпоксидных (EP) групп составляло: 0.5; 0.6; 0.7; 0.75; 0.8; 0.9; 1; 1.11; 1.25; 1.33; 1.43; 1.66; 2; 3. Полученное связующее отверждали при различных температурах 80, 100, 120, 140°C. Образцы отвержденного связующего подвергали испытаниям на растяжение и трехточечный изгиб по стандартам ASTM D638-10 и ASTM D 3039, соответственно, с использованием универсальной испытательной машины Zwick/Roel TC-FR010. Результаты определения модуля упругости представлены на Рисунках 2а и 2б.

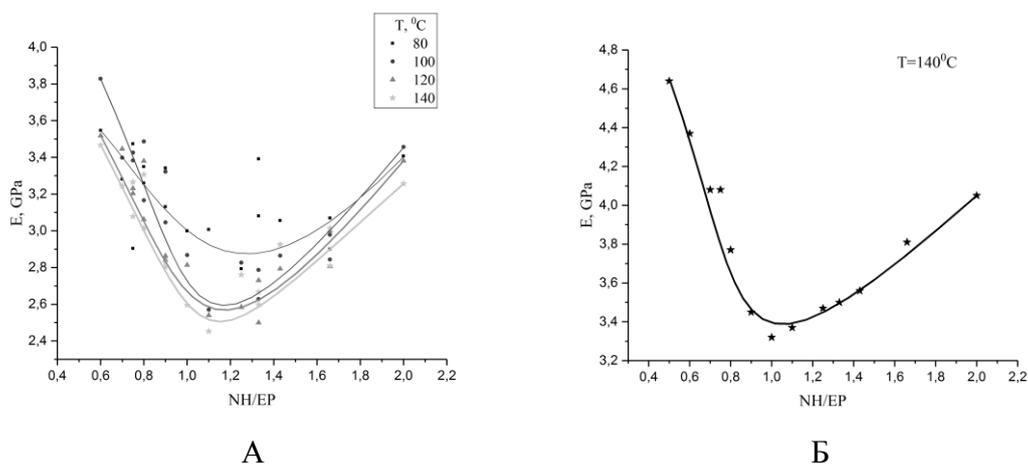


Рис.2 А), Б) Графики зависимостей модулей упругости, для экспериментов на растяжение и трёхточечный изгиб от мольного соотношения компонентов NH/EP.

Как видно из графиков на рисунке 2А и 2Б, данные хорошо воспроизводят полученные ранее результаты, с ростом температуры отверждения от 80 до 140 значения модуля падают почти на 20 процентов, минимальные значения модуля наблюдаются при соотношении близком к NH/EP=1, подобное поведение можно объяснить наличием диффузионных затруднений в образцах.

Часть не отвержденного связующего исследовалась методами ДСК для определения температуры стеклования.

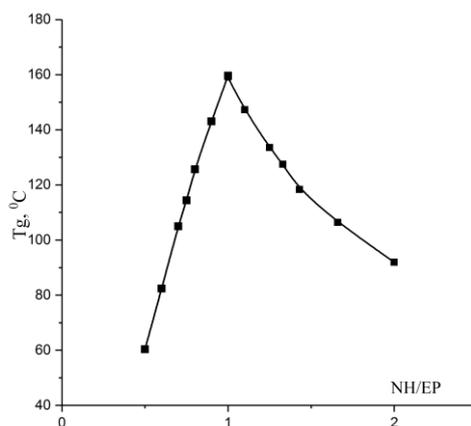


Рис.3 График зависимости температуры стеклования от соотношения компонентов NH/EP.

Из графика на рисунке 3 видно, что температура стеклования достигает своего максимума при соотношениях компонентов NH/EP близких к единице, коррелируя при этом с результатами полученными в 2014 году.

В ходе работы были получены зависимости физико-механических характеристик связующего от соотношения NH/EP. Показано наличие зависимостей между величинами модуля упругости, а также прочности от соотношения реагентов и температуры отверждения образцов.

**ТЕРМОВОДОРОДНАЯ ОБРАБОТКА КАК ОДИН ИЗ СПОСОБОВ СОЗДАНИЯ
МАТЕРИАЛА С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
ДИНАМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ
THERMAL HYDROGEN TREATMENT AS A WAY TO CREATE A MATERIAL WITH A
GRADIENT STRUCTURE TO INCREASE DYNAMIC DURABILITY**

Скворцова С.В.¹, Гвоздева О.Н.¹, Шалин А.В., Степушин А.С.

Skvortsova S.V., Gvozdeva O.N., Shalin A.V.,

Stepushin A.S.

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

В области бронирования легковых автомобилей существует проблема уменьшение веса бронезащиты при сохранении на высоком уровне её эксплуатационных свойств. Это обусловлено, во-первых тем, что на рынке, в основном, пользуется спросом бронирование по III, V, Va классам защиты [1]. Во-вторых, независимо от типа бронирования автомобиля, оно должно предотвращать проникновение внутрь салона поражающих элементов, а сам автомобиль, вес которого увеличивается в разы, должен при этом оставаться безопасным для движения по автомобильным дорогам общего пользования [2]. Таким образом, одним из направлений решения существующей проблемы может быть применение титановых сплавов для создания на их основе материалов, защищающих транспортные средства от интенсивных ударных воздействий.

Из литературных данных известно [3], что броня наиболее эффективна, если она обладает твердой поверхностью и вязкой сердцевиной что достигается различными способами. Например, в работах [3,4] для этих целей применяют многослойные материалы типа «Сэндвич» (рис 1а) или слоистые композиционные материалов (рис 1б). Перспективными считаются методы, направленные на создание в материале градиентных структур с помощью интенсивной пластической деформации или токов высокой частоты (рис. 1в). Градиентные структуры для повышения динамической стойкости материалов так же могут быть созданы с

помощью обратимого легирования водородом [5]. Благодаря различной диффузионной подвижности атомов водорода и основных легирующих элементов, термоводородная обработка может применяться для изменения поверхностной структуры полуфабрикатов на заданную глубину.

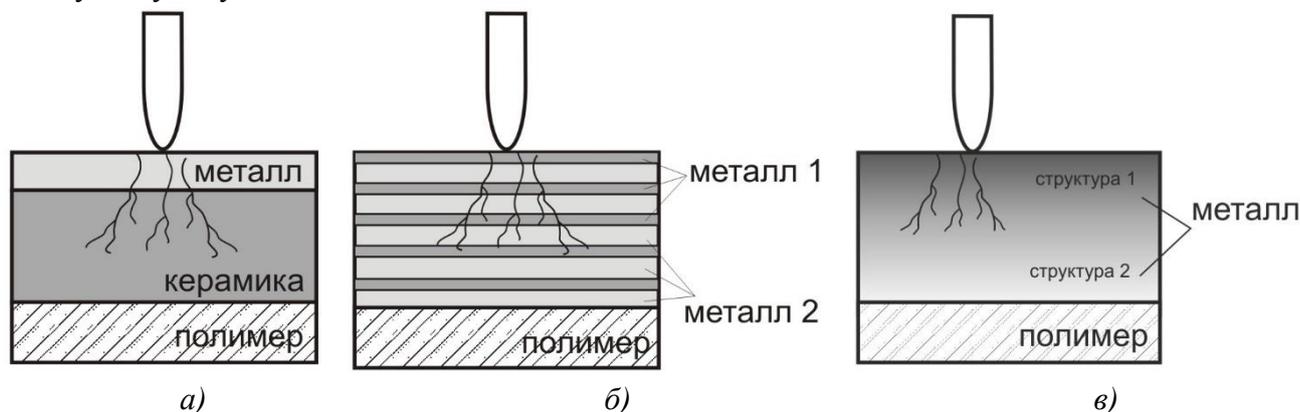


Рис.1 Варианты повышения динамической стойкости:

а) многослойные материалы типа «Сэндвич»; б) слоистые композиционные материалы; в) материалы с градиентной структурой.

Поэтому цель данной работы состояла в изучении условий и закономерностей формирования объёмной и поверхностной структуры и свойств в образцах вырезанных из плиты толщиной 13 мм сплава ВТ6 под действием обратимого легирования водородом. Этот сплав хорошо себя зарекомендовал при его использовании в средствах индивидуальной бронезащиты [6].

Наводороживающий отжиг проводили в среде высокочистого молекулярного водорода в установке Сиверта до концентрации 0,4% и 0,6% при температурах β - и $(\alpha+\beta)$ -областей. Для удаления водорода до безопасных концентраций осуществляли низкотемпературный вакуумный отжиг в нижнем температурном интервале $(\alpha+\beta)$ -области.

На первом этапе работы было исследовано формирование фазового состава и структуры в сплаве при объёмном наводороживании, т.е. когда в процессе наводороживающего отжига за счёт выдержки обеспечивается однородное распределение водорода по сечению листа и завершаются все диффузионные процессы. Наводороживанию подвергали образцы, предварительно отожжённые в β -области для формирования крупнопластинчатой $(\alpha+\beta)$ - структуры (рис. 2а).

Проведённые исследования показали, что если наводороживающий отжиг проводить при температурах β -области до 0,4%, то после охлаждения со скоростью 1 К/с до комнатной температуры в образцах формируется структура представленная β -фазой мартенситом α'' (рис. 2б). Увеличение содержания водорода в сплаве до 0,6% приводит к формированию однофазной β -структуры (рис. 2в). При понижении температуры наводороживания в сплаве формируется двухфазная $(\alpha+\beta)$ - структура с крупными пластинами первичной α -фазы (рис. 2г).

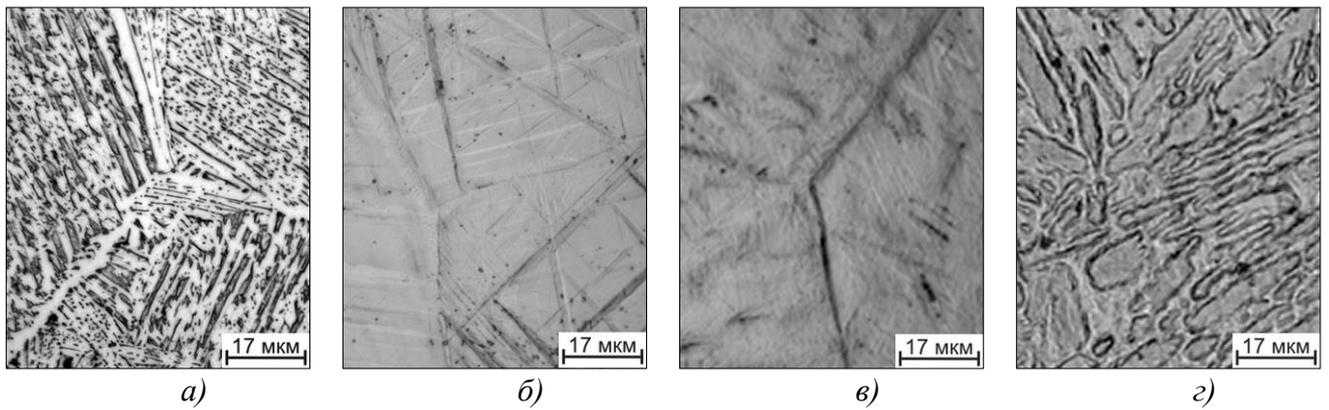


Рис.2 Структура образцов из сплава VT6 после отжига в β -области (а); объёмного наводороживающего отжига в β -области до 0,4% H (б); в β -области до 0,6% H (в) и в $(\alpha+\beta)$ - области до 0,4%H (з).

Так как в процессе дегазации при низкотемпературном вакуумном отжиге происходит преобразование структуры вследствие развития $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения, то далее был исследован фазовый состав и структура листов после вакуумного отжига.

Проведённые исследования показали, что при низкотемпературном вакуумном отжиге реализуется возможность измельчения структуры, т.к. при отжиге вследствие низкой диффузионной подвижности основных легирующих элементов при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении процессы зарождения новых частиц α -фазы преобладают над процессами их роста. Так структура образцов, наводороженных при температуре β -области до 0,4%, после вакуумного отжига представлена тонкими пластинами α -фазы, которая наследует морфологию мартенсита (рис.3а). Структура образцов наводороженных в β -области до 0,6% водорода после вакуумного отжига представлена дисперсными частицами α -фазы (рис. 3б). Низкотемпературный вакуумный отжиг образцов, предварительно наводороженных в $(\alpha+\beta)$ -области, приводит к формированию бимодальной структуры α -фазы, состоящей из пластин первичной α -фазы, оставшейся в структуре после наводороживающего отжига, и дисперсной α -фазы, образующейся в процессе дегазации (рис. 3в).

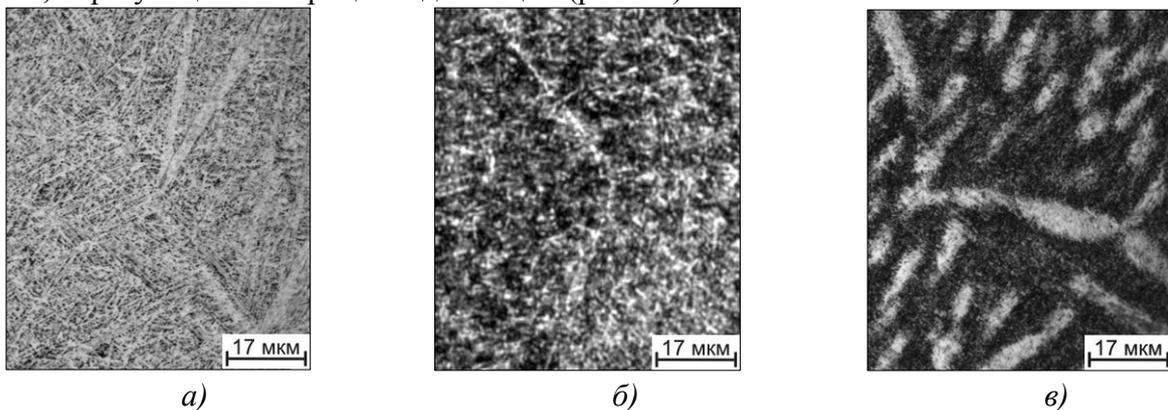


Рис.3 Структура образцов из сплава VT6 после низкотемпературного вакуумного отжига, предварительно наводороженных в β -области до 0,4%H (а); в β -области до 0,6%H (б) и в $(\alpha+\beta)$ - области до 0,4%(в).

Таким образом, проведённые исследования показали, что изменяя содержание водорода в сплаве и/или температуру наводороживающего отжига, можно в широком диапазоне изменять размер структурных составляющих. Диффузия основных легирующих элементов в сплавах титана протекает значительно медленнее, чем диффузия атомов водорода, поэтому изменяя кинетические параметры наводороживающего отжига можно регулировать глубину проникновения водорода и завершённость под его воздействием $\alpha \rightarrow \beta$ - превращения.

Поэтому на следующем этапе работы было исследовано формирование фазового состава

и структуры сплава ВТ6 при поверхностном наводороживании и последующем низкотемпературном вакуумном отжиге (рис. 4).

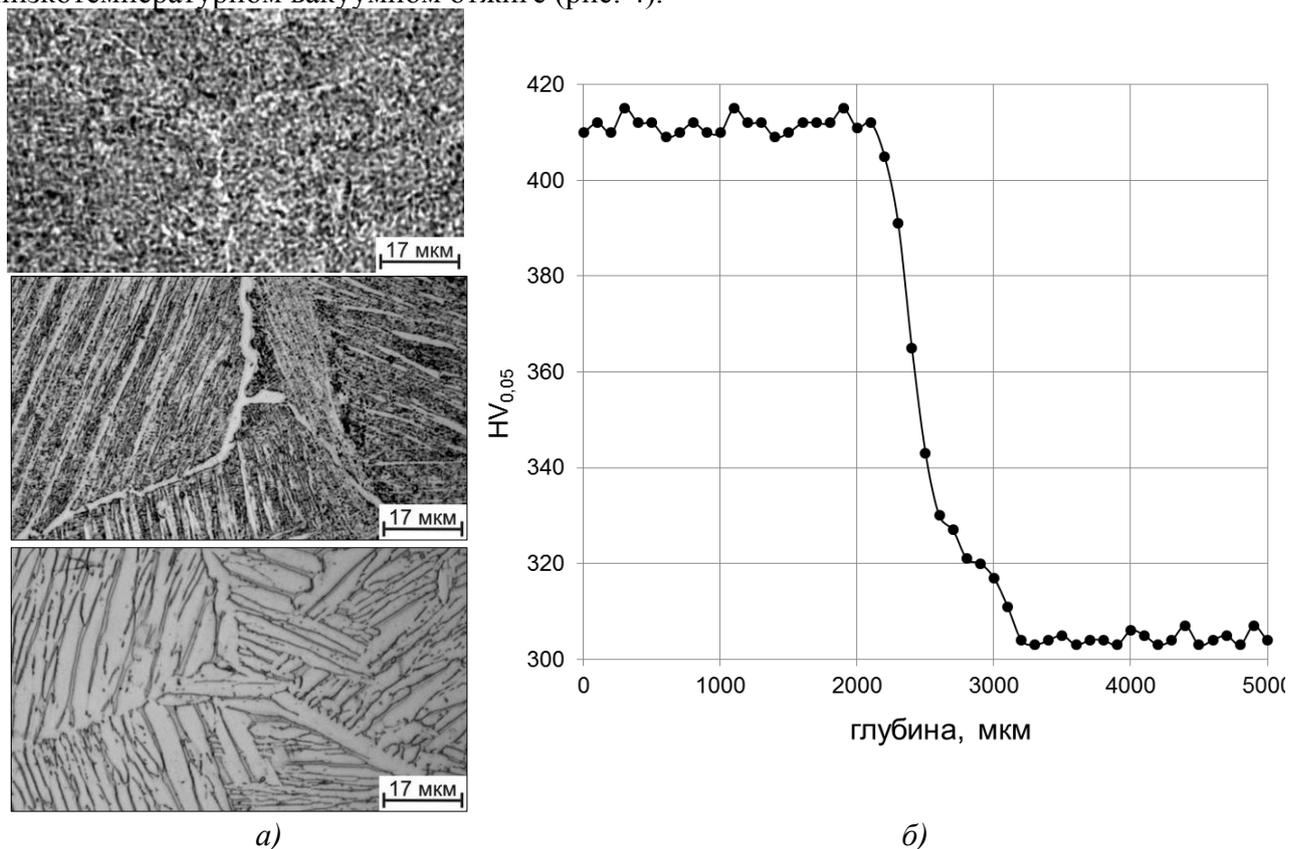


Рис.4 Изменение микротвёрдости (а) и структуры (б) по толщине образца, вырезанного из плиты толщиной 13 мм сплава ВТ6 после поверхностной термоводородной обработки.

Установлено, что сочетание легирования сплава водородом с последующим вакуумным отжигом позволяет полностью преобразовать внутризеренную грубопластинчатую отожжённую структуру в дисперсную. Причём за счёт того что при наводороживающем отжиге создаются условия, при которых практически весь водород концентрируется в поверхностном слое образца, то преобразование структуры происходит не по всей его толщине, а только на некоторую глубину (рис. 4а). Измерение микротвёрдости показало, что преобразованный слой с мелкодисперсной ($\alpha+\beta$)- структурой имеет твёрдость порядка 410 ед. HV_{0,05}, а его толщина составляет 2100 мкм (рис. 4б). По мере удаления от поверхности вглубь образца наблюдается уменьшение степени диспергации структурных составляющих и на глубине 3200 мкм структура уже мало отличается от отожжённого состояния. Такая структура представленная бывшими β -зёрнами окружёнными α -оторочкой и пластинами α -фазы, собранными в колонии, обеспечивает внутренним слоям образца твёрдость на уровне 305 ед. HV_{0,05}.

На заключительном этапе работе были проведены механические испытания образцов в отожжённом состоянии, после объёмной и поверхностной термоводородной обработки.

Анализ результатов, представленных таблице 1 показал, что отожжённая крупнопластинчатая β -превращённая структура обеспечивает высокие значения ударной вязкости, но низкие значения прочности. В то же время преобразование её в мелкодисперсную ($\alpha+\beta$)- структуру приводит к существенному увеличению предела прочности и к резкому уменьшению пластичности и ударной вязкости. Создание в поверхностном слое образца дисперсной структуры с сохранением крупнопластинчатой структуры внутренних слоёв позволило при небольшой потере в прочности значительно увеличить пластичность и ударную вязкость (табл. 1).

Таблица 1. Механические свойства образцов из сплава ВТ6 в зависимости от режима обработки

Обработка	Тип структуры	Твёрдость	Испытания на растяжения				Испытания на удар
		HRC	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	ψ , %	KCU, МДж/м ²
Отожжённое состояние	пластинчатая	30	910	860	8,0	11,0	0,62
Объёмная ТВО	дисперсная	38	1250	1235	1,9	7,0	0,15
Поверхностная ТВО	градиентная	41	1150	1075	7,0	15	0,45

Таким образом, проведённые исследования показали принципиальную возможность создания с помощью термоводородной обработки в образцах из сплава ВТ6 градиентной структуры. Сформированная в поверхности образца мелкодисперсная структура придаёт ему повышенные характеристики прочности, а крупнопластинчатая структура сердцевины образца обеспечивает повышенную ударную вязкостью и замедленную скорость распространения трещины.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- ГОСТ Р 50744-95. Бронеодежда. Классификация и общие технические требования – М.: Издательство стандартов, 2003. С. 32
- Росихин К.Г., Анализ влияния степени бронирования на весовое состояние автомобиля // Материалы МНТ конференции ААИ «Автомобиле- и тракторостроение в России: приоритеты развития и подготовка кадров», посвященной 145-летию МГТУ «МАМИ», 2010. С. 269-277.
- Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования / Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Маринин В.М., Чистяков Е.Н. – М.: Изд. РадиоСофт, 2008. С. 406
- Крюков Д.Б., Козлов Д.В., Перспективы применения металлических композиционных материалов для создания брони нового поколения // Вестник Пензенского государственного университета, № 2 (14), 2016. С. 103–108.
- Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Колеров М.Ю., Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановых сплавах разных классов // Физико-химическая механика материалов. 2006. Т42, № 3. С. 33-39.
- Илларионов А.Г., Жлоба А.В., Ледер М.О., Степанов С.И., Берестов А.В., Попов А.А., Формирование структуры, механических и баллистических свойств в термически упрочненных листовых полуфабрикатах из сплава VST2 различного состава /// Титан, №2, 2018. С. 13-18.

**ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ С
МНОГОУРОВНЕВОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИ СЖИМАЮЩИХ
НАПРЯЖЕНИЯХ**
**DEFORMATION BEHAVIOR OF ALUMINA WITH MULTILEVEL PORE STRUCTURE
UNDER COMPRESSIVE STRESSES**

Григорьев М.В.¹, Сенаторов М.П.², Рыжова Л.Н.¹, Кульков С.Н.^{1,2,3}
Grigoriev M.V., Senatorov M.P., Rижova L.N., Kulkov S.N.

¹*Федеральное государственное учреждение науки Институт физики прочности и
материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, г. Томск,
Россия. grv@ispms.ru*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050 г. Томск,
Россия. mps4@tpu.ru*

³*Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 г. Томск,
Россия. kulkov@ispms.ru*

Пористые керамические материалы на сегодняшний день имеют ряд применений (имплантаты, фильтры, опоры катализаторов [1]), в которых ключевую роль играют не столько механические свойства, сколько способность сохранять устойчивость к дефектам под воздействием сжимающих, изгибающих и сдвиговых напряжений и эффективно рассеивать приложенную энергию без катастрофического разрушения.

Способность пористых материалов к диссипации механической энергии при нагружении обусловлена постепенным накоплением микроповреждений и перемещением локальных объёмов материала в поровое пространство. Этим объясняется и характер деформационной кривой пористых материалов, в которой помимо линейно-упругой области при низких напряжениях наблюдается относительно обширная область неупругой деформации, подобно кривым деформирования пластичных металлических и эластичных полимерных материалов [2]. Поэтому принято говорить о «псевдопластичном» поведении пористых материалов при деформации.

В настоящее время широко исследовано деформационное поведение систем с унимодальной пористостью и относительно узким распределением пор по размерам (керамики [3, 4], горные породы [5], природные композиты [6]). В то же время актуальной и интересной научной темой является изучение систем с иерархической, многоуровневой пористостью. Перспективной с этой точки зрения представляется технология синтеза материалов с пространственными, взаимопроникающими элементами, напоминающими структуру перламутровых раковин [7], поскольку они могут обеспечить особый характер деформирования по сравнению с традиционными пористыми материалами.

В литературе описана реализация этого концепта посредством изготовления конструкций из отдельных сегментов макроскопических размеров [8-10]. Показано, что благодаря блочной структуре такие конструкции способны лучше противостоять распространению магистральных трещин, которые приводят к разрушению монолитной пористой конструкции, но в блочных изделиях могут вывести из строя только отдельные элементы.

В связи с этим особый интерес представляет, возможность получения блочной структуры в керамике не искусственным путем, а в результате традиционной технологии изготовления. В настоящем исследовании структура, состоящая из микроблоков, получена в корундовой керамике при добавлении гранул СВМПЭ в шликер в качестве порообразователя. В результате при спекании такой керамики в структуре образуется три вида пористости: крупная (сформированные в результате выгорания частиц СВМПЭ), мелкая (межзеренная пористость) и поровые каналы. Поровые каналы соединяют между собой крупные поры и в результате возникают микрообъемы материала, окруженные крупными порами и поровыми каналами, они то и носят название блоки. Данная работа посвящена исследованию эволюции структурных элементов керамики с многоуровневой пористостью при различных режимах

спекания и количестве вводимого порообразователя, и оценке влияния структурных элементов на механические свойства и деформационное поведение.

Материал исследования – корундовая керамика ВК95 (вакуум-плотная, не менее 95% Al_2O_3). Образцы в форме таблеток изготовлены методом шликерного литья (12,5% парафиновой связки) с утильным отжигом в засыпке из MgO до 1100°C. Скорость нагрева – 0,5 град/мин до 600 °C. В качестве порообразователя в шликер добавлены гранулы СВМПЭ размером 100 мкм в количестве 10, 15, 20 и 25%. Спекание образцов проводилось при температурах 1200-1600°C с шагом в 100°C, с изотермической выдержкой в течение 1 ч. Для выявления структуры были приготовлены шлифы путем полирования образцов алмазными пастами. Структура поверхности была исследована на основе изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии.

Эволюцию блочной структуры в исследуемом диапазоне температур спекания и содержания СВМПЭ можно проанализировать, оценив вклад в нее каждой структурной составляющей, а именно размеров крупных, межзеренных и протяженных пор, блоков и зерен. Эти размеры и их среднеквадратичные отклонения получены путем обработки изображений в графическом редакторе ImageJ.

Средний размер мелких пор (Рис.1, а) уменьшается с температурой спекания в среднем от 2,5 до 2 мкм. Зерна корунда увеличиваются в размере в среднем от 2 до 4 мкм. Оба процесса вполне закономерны и обусловлены процессами зернограничной диффузии, протекающими тем интенсивнее, чем выше температура спекания.

Размер крупных пор варьируется от 120-140 мкм (Рис.1, б). Это значение несколько превышает средний размер гранул СВМПЭ, что обусловлено их агрегированием в процессе их добавления и перемешивания в шликер. Большого влияния на размер пор количество порообразователя не оказывает. Взаимосвязи размеров крупных пор с температурой не выявлено, поскольку поры такого крупного размера уже не могут быть залечены в процессе спекания диффузионными процессами.

Размер блоков составил порядка 200-230 мкм, корреляции с температурой спекания и СВМПЭ не наблюдается.

Наиболее значительное изменение претерпевает ширина поровых каналов, уменьшаясь с ростом температуры спекания (Рис.1, в) и содержания СВМПЭ.

Кроме того, была произведена оценка объемов занимаемых каждой группой пор в общем объеме порового пространства (Рис.1, г), и в результате установлено, что крупная пористость занимает, как минимум, половину общего объема, и с увеличением температуры спекания ее доля только растет. Поровые каналы занимают около 15% объема, и их доля практически не меняется вплоть до температуры спекания 1400°C, а далее как уже было описано выше, из-за «залечивания» поровых каналов при максимальных температурах спекания, их объем резко сокращается. Мелкая пористость с ростом температуры спекания сокращает свой объем от 40 до 20% соответственно.

Результаты испытаний на сжатие показывают, что предел прочности во всем исследуемом диапазоне температур спекания (1200-1600°C) наиболее существенно возрастает с увеличением температуры, что вполне ожидаемо, поскольку именно она определяет прочность связей, возникающих в процессе зернограничной диффузии. Уменьшение содержания СВМПЭ также приводит к росту предела прочности, поскольку снижает общую пористость.

Поскольку блочная структура существует при температурах спекания 1200-1400°C, то дальнейшие зависимости рассмотрены в этом диапазоне температур. Наиболее значительное изменение претерпевает такой параметр структуры, как ширина поровых каналов. График на рисунке б, а описывает снижение предела прочности по мере сужения поровых каналов. Вместе с тем, по мере добавления СВМПЭ происходит значительный рост соотношения крупной и мелкой пористости в общем объеме пространства, также приводя к снижению предела прочности (рисунок б, б).

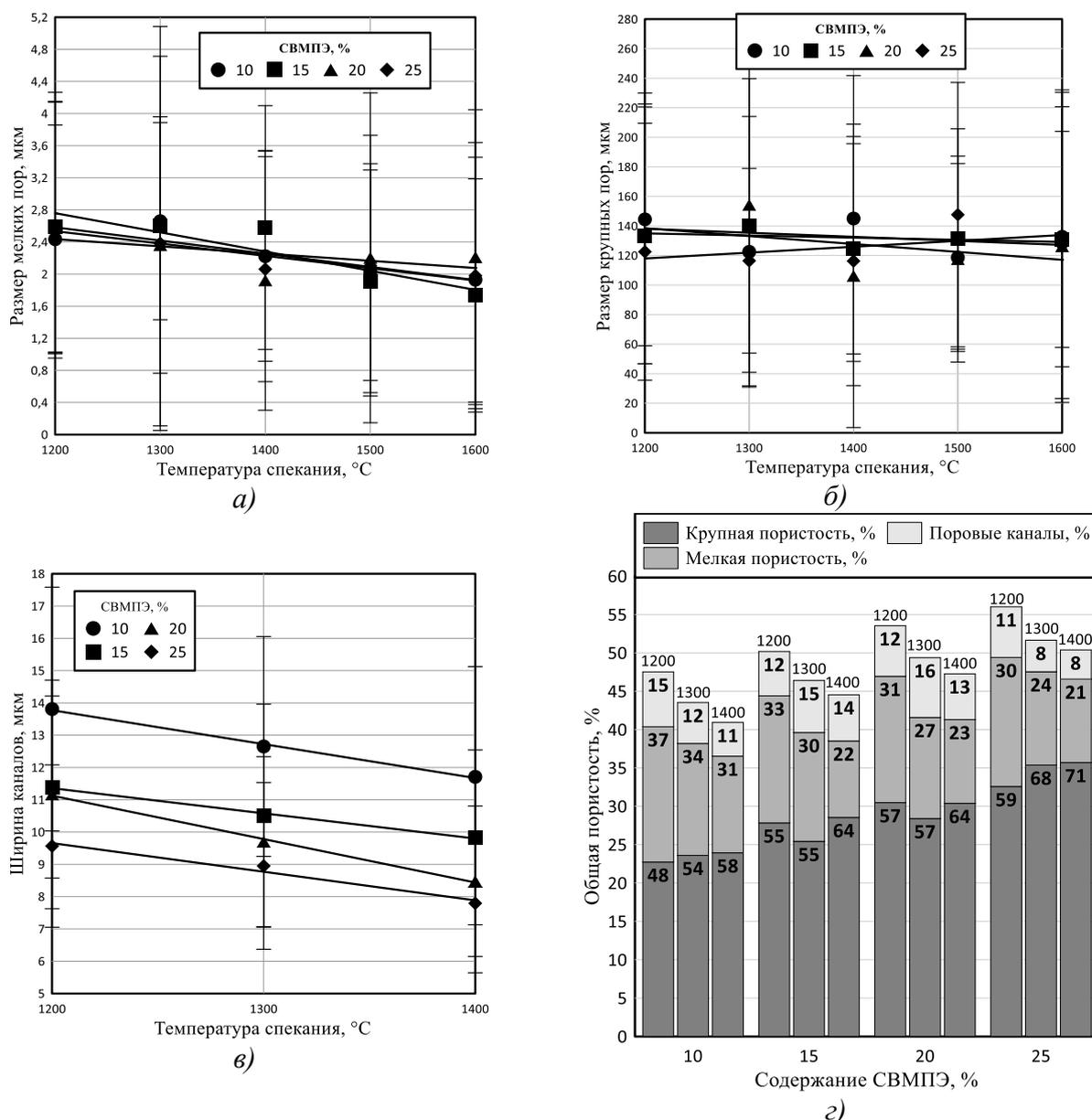


Рис.1 Влияние температуры спекания и количества порообразователя на средний размер мелких (а) и крупных пор (б), ширину поровых каналов (в); гистограмма распределения объемов каждой группы пористости внутри общего объема порового пространства (г).

Исходя из данных зависимостей, можно заключить, что наиболее оптимальными с точки зрения прочностных свойств являются образцы с 10% СВМПЭ, у которых ширина поровых каналов максимальна, а изменение соотношения крупной и мелкой пористости – минимально.

В образцах, спеченных при 1200-1300 °C, происходит уменьшение эффективного модуля упругости при увеличении содержания порообразователя, однако при 1400°C все образцы независимо от количества СВМПЭ демонстрируют примерно одинаковый модуль. Рост соотношения крупной и мелкой пористости в общем объеме порового пространства приводит к увеличению эффективного модуля упругости.

Таким образом, неизменный средний размер блоков, а так же сохранение объемной доли поровых каналов в общей пористости на уровне ~13% при температурах спекания 1200-1400°C свидетельствуют о том, что формирование многоуровневой поровой структуры в керамике происходит на стадии отжига пластификатора и порообразователя, т.е. на ранних

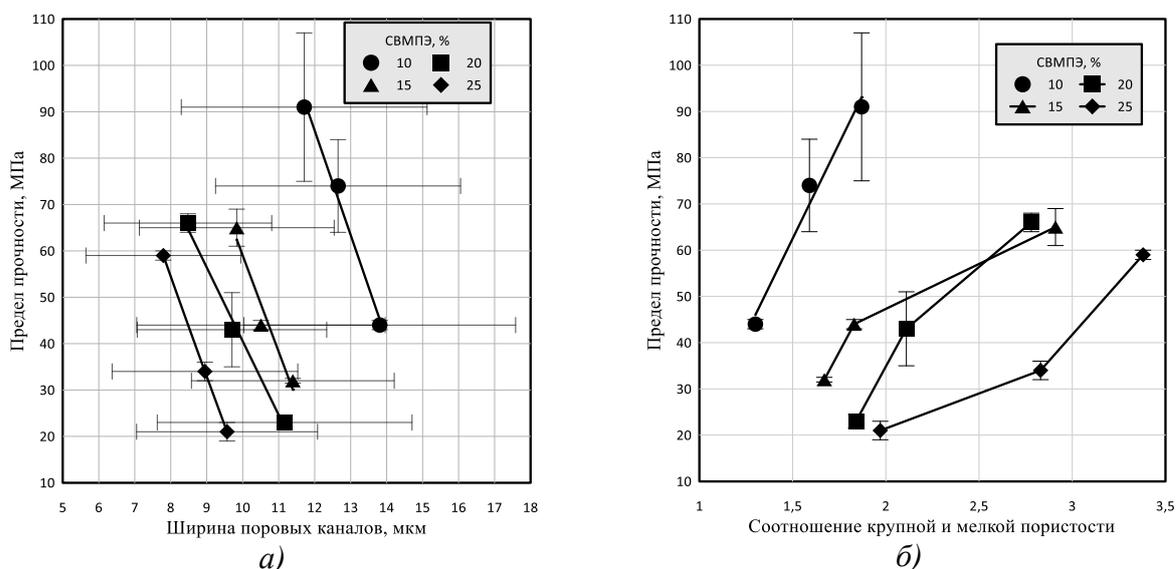


Рис.2 Зависимость предела прочности на сжатие в диапазоне температур 1200-1400 °С: а) от ширины поровых каналов, б) от соотношения крупной и мелкой пористости в общем объеме порового пространства.

стадиях нагрева. А высокие показатели дисперсии средних размеров блоков и поровых каналов свидетельствуют о спонтанной природе возникновения эффекта «зонального обособления», который возникает в случайном объеме материала, окруженном некоторым количеством крупных пор, в результате чего поровые каналы и блоки имеют сильно витиеватую форму. Уменьшение средней ширины поровых каналов в два раза с ростом температуры спекания свидетельствует о том, что постепенно они «залечиваются», в случае керамики с добавлением 10% порообразователя это приводит к объединению мелких блоков в более крупные, в остальных составах наблюдалось полное исчезновение блочной структуры. Отдельно ещё стоит отметить состав с 25% порообразователя, в нем объемное содержание поровых каналов заметно ниже, чем в остальных составах, это связано с преобладанием крупной пористости в объеме материала.

Ранее на керамике с многоуровневой поровой структурой спеченной при 1300°С и содержании СВМПЭ 10% было показано, что при её деформировании вследствие формирования многочисленных очагов разрушения понижается масштабный уровень разрушения от макроскопического, в случае керамики с унимодальной поровой структурой, до мезо- и микромасштабного [11]. При этом вследствие смещения блоков и их групп остаточная деформация в таком материале появляется уже при малых нагрузках - около 30% от предела прочности. Если рассуждать о влиянии количества вводимого порообразователя на деформационное поведение керамики при сжатии, то можно выделить следующие моменты. Во-первых, многоуровневая поровая структура сохраняется в широких пределах концентрации вводимого порообразователя и температур спекания, следовательно, сохраняется и особое деформационное поведение описанное выше. Во-вторых, варьируя количество порообразователя можно подбирать необходимый для тех или иных условий применения эффективный модуль и предел прочности керамики. В третьих, нагрев керамики свыше 1400°С приводит к формированию более прочных связей между зёрнами и к ликвидации мелкой пористости и поровых каналов, что приводит к потере «квазипластического» деформационного поведения керамики на основе корунда.

На основе всего выше сказанного можно выделить следующие выводы:

Формирование поровых каналов в исследуемой керамике происходит на стадии отжига пластификатора и порообразователя, т.е. на ранних стадиях нагрева.

Установлено, что область существования многоуровневой поровой структуры в корундовой керамике находится в диапазоне температур спекания 1200-1400 °С и концентрациях порообразователя 10-20%.

Спекание керамики при температурах свыше 1400°C приводит к формированию более прочных связей между зернами и к ликвидации мелкой пористости и поровых каналов, что приводит к потере многоуровневой пористой структуры и как следствие к потере «квазипластического» деформационного поведения керамики на основе корунда.

В пределах одной температуры спекания добавление порообразователя приводит к ухудшению блочной структуры, что проявляется, прежде всего, в уменьшении ширины поровых каналов и их объема по отношению к общей пористости. Вместе с этим наблюдается существенный рост соотношения крупной пористости к мелкой в общем объеме пористости. Оба этих фактора приводят к падению предела прочности и эффективного модуля упругости.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, раздел III.23.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hammel E. C., Ighodaro O. L.-R., Okoli O. I., Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review // *Ceramics International*. 2014 Vol. 40. P. 15351–15370
2. Савченко Н. Л., Саблина Т. Ю., Севостьянова И. Н., Буякова С. П., Кульков С. Н. Деформация и разрушение пористых хрупких материалов при различных схемах нагружения // *Известия высших учебных заведений, физика*, 2015, №11, С. 56-60
3. Tallon C., Chuanuwatanakul C., Dunstan D. E., Franks G. V., Mechanical Strength and Damage Tolerance of Highly Porous Alumina Ceramics Produced from Sintered Particle Stabilized Foams // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. P. 8478–8487.
4. Meille S., Lombardi M., Chevalier J., Montanaro L., Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior // *Journal of the European Ceramic Society*. 2012. Vol. 32. P. 3959–3967
5. Стефанов Ю.П. Моделирование поведения консолидированных и высокопористых геологических сред в условиях сжатия // *Вестник ПГТУ. Математ. моделир. систем и процессов*. – 2007. – № 15. – С. 156–169.
6. Gludovatz B, Walsh F, Zimmermann E. A., Naleway S. E., Multiscale structure and damage tolerance of coconut shells // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017. Vol. 76, P. 76-84
7. Mayer G., Mechanical Energy Dissipation in Natural Ceramic Composites // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2017. Vol. 76. P. 21-29
8. Estrin Y., Dyskin A.V., Pasternak E., Topological Interlocking as a Material Design Concept // *Materials Science and Engineering C* // 2011. Vol. 31. P. 1189–1194
9. Khandelwal S., Siegmund T., Cipra R.J., Bolton J.S., Transverse loading of cellular topologically interlocked materials // *International Journal of Solids and Structures*. 2012. Vol. 49. P. 2394–2403
10. Carlesso M., Giacomelli R., Krause T., Molotnikov A., Koch D., Kroll S., Tushtev K., Estrin Y., Rezwani K., Improvement of sound absorption and flexural compliance of porous alumina-mullite ceramics by engineering the microstructure and segmentation into topologically interlocked blocks // *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. Vol. 33. P. 2549–2558
11. Григорьев М.В., Савченко Н.Л., Буякова С.П., Кульков С.Н. Неупругое поведение при сжатии керамики с иерархической поровой структурой // *Письма в ЖТФ*, 2017, том 43, вып. 15, с. 79-86.

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ АВИАЦИОННОГО ЭТИЛИРОВАННОГО БЕНЗИНА НА ВОЗДУШНЫХ СУДАХ

PROBLEMS OF AVIATION LEADED GASOLINE APPLICATION ON AIRCRAFT

Грядунув К. И.¹, Немчиков М. Л.¹, Мельникова И. С.², Нелубова О. В.²

Gryadunov K. I., Nechikov M. L., Melnikova I. S., Nelubova O. V.

¹ Россия, Московский государственный университет гражданской авиации,
k.gryadunov@mstusa.aero

² Россия, Государственный научно-исследовательский институт гражданской авиации,
melnikova_is@bk.ru

Современные тенденции развития гражданской авиации (ГА) показывают стабильное увеличение парка воздушных судов (ВС) малой авиации. Данные ВС оснащаются поршневыми двигателями, работающими на авиационном бензине. Основными марками авиационного бензина ГА на данный момент являются отечественный Б-91/115 и импортный 100LL. В этих топливах в качестве антидетонаторов применяются свинецсодержащие присадки.

Тетраэтилсвинец (тетраметилсвинец) – это сильнодействующий яд, и выброс его в атмосферу является крайне неэкологичным.

Кроме того, рентгенофлуоресцентные спектральные анализы проб авиационного масла из поршневых двигателей показали значительное содержание в них свинца, который попадает в масло из-за особенностей работы поршневых двигателей: детали цилиндропоршневой группы (ЦПГ) этого двигателя работают в условиях высоких неравномерных температурных напряжений и ударных нагрузок, при этом нижняя часть поршня работает в условиях жидкостного трения, а верхняя – граничного. Сам поршень при работе деформируется и в определенные моменты принимает форму овала, вытянутого вдоль оси поршневого пальца. Это обуславливает наличие гарантированного (и часто увеличенного) зазора между поршнем и цилиндром. Таким образом, значительное количество используемого бензина (и свинца вместе с ним) может попадать в масло (таблица 1), особенно при наличии износа деталей ЦПГ [1, 2].

Таблица 1. Содержание свинца в пробах масла МС-20 из двигателей АИШ-62ИР самолетов АН-2 с различной наработкой масла

№ пробы	Наработка двигателя на масле МС-20, ч	Fe, г/т	Pb, г/т	Cu, г/т	Ca, г/т	Zn, г/т	Cr, г/т	Ag, г/т	Zr, г/т
1	1,5	1,76	8,19	1,7	15,96	0,31	-	-	-
2	100	1,29	8,81	0,67	8,42	-	0,21	2,62	-
3	2	1,24	1,91	0,82	-	-	-	-	-
4	2	2,02	3,09	0,72	7,78	-	-	-	0,67
5	100	1,73	2,67	0,81	25,58	0,23	0,25	-	-

Из таблицы 1 видно, что наличие в пробах свинца значительно даже при эксплуатации двигателей на свежем масле. Это объясняется тем, что при замене масла двигатель не промывается.

Наличие даже небольшого количества свинца в пробах масла ухудшают прокачиваемость масла и его фильтруемость. В присутствии свинца масло чернеет и образует сгустки.

Фильтры тонкой очистки поршневых двигателей, размер ячеек которых составляет от 10 до 25 мкм, забиваются при работе на таком масле практически мгновенно, и масло продолжает подаваться в двигатель через перепускные каналы в обход фильтров, что негативно сказывается на безопасности полетов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ::

12. Углов, Б. А. Авиационный двигатель Ан-62ИР [Учебное пособие] / Б. А. Углов. – Самара: Самар. аэрокосмич. ун-т, 1992. – 112 с.
13. Грядунов, К. И. Диагностирование авиационных двигателей по содержанию металлов в маслах / К. И. Грядунов, М. Л. Немчиков, А. Н. Козлов, И. С. Мельникова // Научный вестник МГТУ ГА. – 2019. – Том 22. – № 3, с. 35-44.

ЭКСТРЕМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ И ТКЛР КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ ОТ СОДЕРЖАНИЯ NbSi_2 THE EFFECT OF NbSi_2 CONTENT ONTO RESISTIVITY AND TCLE OF $(\text{MO}_{1-x}\text{NB}_x)\text{Si}_2$ CERAMIC COMPOSITE

Гуменникова Е.А.^{1,2}, Титов Д.Д.¹, Лысенков А.С.¹, Милосердов П.А.³, Данилин К.Д.^{1,2}, Федоров С.В.¹, Каргин Ю.Ф.¹
Gumennikova E.A.^{1,2}, Titov D.D.¹, Lysenkov A.S.¹, Miloserdov P.A.³, Danilin K.D.^{1,2}, Fedorov S.V.¹, Kargin Yu.F.¹

¹ *Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, 119334, Москва, Ленинский проспект, 49, mitytitov@gmail.com*

² *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл, 9, gum.e@yandex.ru*

³ *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Институтская, 8, yu_group@ism.ac.ru*

Дисилицид молибдена имеет огромный интерес как потенциально полезный высокотемпературный материал, обладающий низким удельным электрическим сопротивлением (21,5 мкОм*см) [1]. На сегодняшний день основное применение он нашел при изготовлении высокотемпературных нагревательных элементов работающих в атмосфере воздуха до 1800°C [2]. Только нагревателями его применение не ограничивается, в работе [3] было показано, что покрытие из дисилицида молибдена повышает твердость ниобиевого сплава и способствует повышению стойкости его к окислению. В перспективе подобные покрытия могут повысить живучесть лопаток турбины в реактивных двигателях, а следовательно повысят их ресурс.

В исследовании [3] было показано, что при нанесении покрытия на сплав ниобия образуется дисилицид ниобия и молибдена. Нами было сделано предположение, что нанесение покрытия на ниобий композитом $(\text{MoNb})\text{Si}_2$ повысит стойкость подобного покрытия за счет лучшей адгезии. Однако первоначально требовалось изучить физико-химические свойства $(\text{MoNb})\text{Si}_2$ керамики. Предыдущие исследования в этой области показали, что при повышенных температурах ниобий вступает в реакцию с MoSi_2 , образуя на границе раздела другие хрупкие промежуточные соединения, такие как $(\text{Mo,Nb})_5\text{Si}_3$ [3]. Огромный интерес представляют зависимости изменения удельного электрического сопротивления и температурного коэффициента линейной расширения (ТКЛР) от концентрации NbSi_2 и способа получения композита.

В работе было проведено исследование влияния концентрации дисилицида ниобия на свойства композитной керамики $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ (где $0 \leq x \leq 1$). В качестве исходных материалов использовали порошки двух видов: полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из оксидов Mo и Nb и из смеси двух дисилицидов. Смеси дисилицидов были изготовлены из коммерческих MoSi_2 и NbSi_2 (ООО «Плазмотерм»).

Методом горячего прессования при 1750°C в течение 60 минут в атмосфере Ar были получены серии образцов для исследования электрофизических и физико-механических свойств композитов $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 1$ с шагом 10 мас.%), а также исследовано влияние способа получения исходных порошков на ТКЛР и удельное электрическое сопротивление.

ТКЛР был измерен на высокоточном dilatометре в токе Ar от комнатной температуры до 1600°C, скорость съемки 10°C/мин. Полученная зависимость представлена на графике (рис.1). Для твердофазной смеси дисилицидов значения ТКЛР композита $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ в диапазоне концентраций $0 \leq x \leq 0,3$ растут, далее значение ТКЛР выходит на плато, а для СВС порошков с ростом концентрации NbSi_2 ТКЛР линейно уменьшается, разница в поведении кривых очевидно связана с равномерностью растворения дисилицидов друг в друге и образованием твердого раствора. В работе [4] было показано, что для СВС композитов $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ наблюдается изменение параметров кристаллической решетки при увеличении содержания NbSi_2 . В этом случае РФА наблюдает только гексагональную решетку дисилицида ниобия, в то время как для твердофазной смеси РФА независимо от содержания фиксирует две фазы тетрагональную фазу дисилицида молибдена и гексагональную фазу дисилицида ниобия. Именно с этим мы связываем равномерное снижение ТКЛР с ростом концентрации дисилицида ниобия.

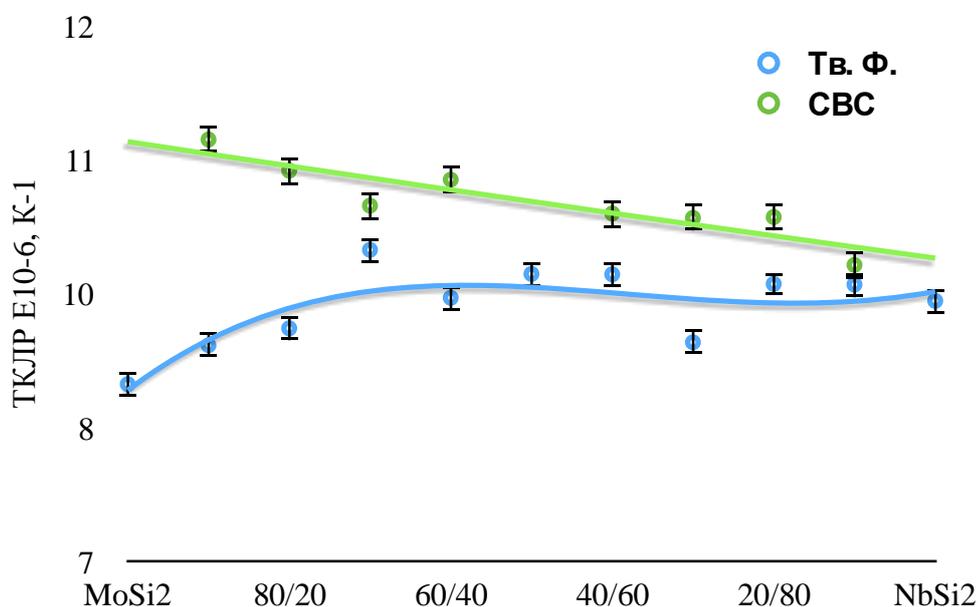


Рис.1 Зависимость ТКЛР композита $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ от концентрации NbSi_2 ($0 \leq x \leq 1$) А – твердофазная смесь дисилицидов Б – СВС порошок.

Удельное электрическое сопротивление было измерено четырехзондовым методом путем пропускания через образец постоянного тока в интервале от 0,1А до 1А (с шагом 0,1А) с начала со знаком «+», затем со знаком «-». Итоговое напряжение (U_{cp}) при заданном токе считали по формуле:

$$(U_+ - U_-) / 2 = U_{cp}$$

Полученная зависимость удельного сопротивления, представленная на рис.2, имеет экстремальный характер с максимумом для состава $(\text{Mo}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{Si}_2$ и составляет 350 мкОм*см для двух видов порошков. Такой вид кривой предположительно связан с тем, что смесь тетрагональной и гексагональной фазы переходит после спекания полностью в искаженную гексагональную фазу NbSi_2 , следовательно, в этом случае наблюдается наибольшее число дефектов в структуре керамики. Открытая пористость во всех случаях не превышала 3%.

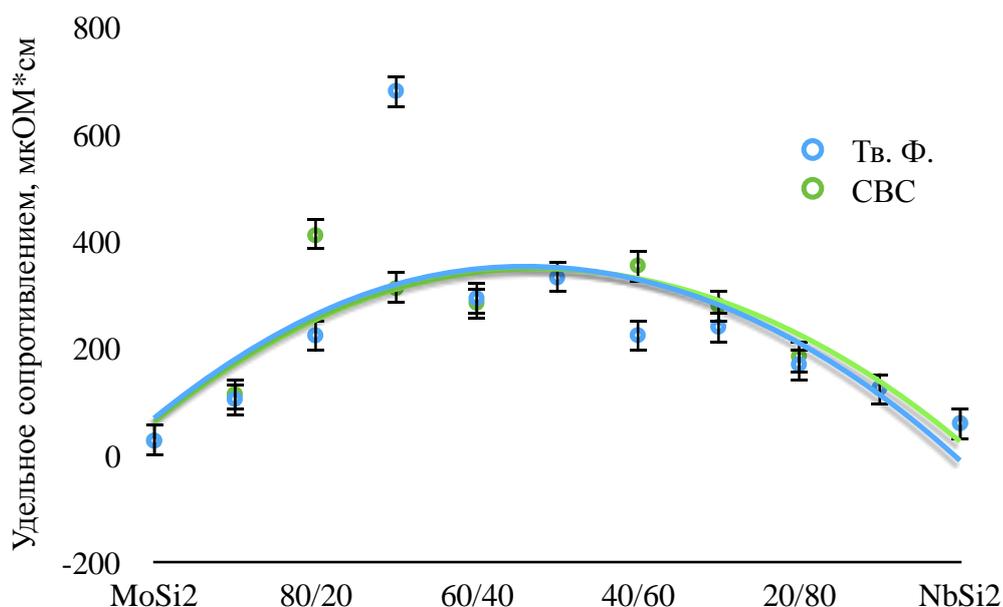


Рис.2 Зависимость удельного электрического сопротивления композита $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ от концентрации NbSi_2 ($0 \leq x \leq 1$) А – твердофазная смесь дисилицидов Б – СВС порошок.

Выводы. В работе были проведены исследования зависимости ТКЛР и удельного электрического сопротивления от содержания дисилицида ниобия в композите $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$, полученных из СВС порошков и твердофазной смеси двух дисилицидов. Обнаружено, что значения ТКЛР композита из СВС порошков выше, чем для твердофазной смеси дисилицидов. Разница в поведении кривых, вероятно, связана с равномерностью растворения дисилицидов друг в друге. Удельное электрическое сопротивление в зависимости от содержания дисилицида ниобия имеет экстремальный характер с максимумом для состава $(\text{Mo}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{Si}_2$. На основе полученных данных по удельному сопротивлению можно сделать вывод, что удельное сопротивление зависит только от содержания дисилицида ниобия, но не зависит от способа получения композита $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Si}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), а рост сопротивления обусловлен искажением кристаллической решетки.

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

Методическая часть (ТКЛР, гранулометрия) выполнялась в рамках государственного задания №075-00746-19-00.

Авторы благодарят ООО «Плазмотерм» за предоставление исходных материалов и за плодотворную дискуссию.

Отдельную благодарность автор выражает всем сотрудникам Лаборатории 31, особенно Федорову С.В. за помощь при выполнении данной работы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды //Металлургия, М. – 1979. <https://www.kanthal.com/>
2. Xiao L., Abbaschian R. Interfacial modification of Nb/MoSi2 composites and its effects on fracture toughness //Materials Science and Engineering: A. – 1992. – Т. 155. – №. 1-2. – С. 135-145
3. Titov D. D. et al. The sintering process difference of MoSi2, NbSi2 and $(\text{Mo}_{1-x}, \text{Nb}_x)\text{Si}_2$ solid solution //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1134. – №. 1. – С. 012058.

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НЕОБХОДИМЫХ И ДОСТАТОЧНЫХ УСЛОВИЙ
ЭКСТРЕМУМА В УТОЧНЕННЫХ ВАРИАЦИОННЫХ ПОСТАНОВКАХ ОБРАТНЫХ
ЗАДАЧ ПРОГНОЗИРОВАНИ ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА КОМПОЗИТОВ
THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF NECESSARY AND SUFFICIENT
CONDITIONS OF EXTREMUM IN THE REFINED PRODUCTIONS OF THE VARIATIONAL
INVERSE PROBLEMS, PROGNOSIS OF RESIDUAL LIFE
OF THE COMPOSITES**

Гусев Е.Л.^{1,2}, Бакулин В.Н.³, Бакулин Д.В.⁴
Gusev E.L., Bakulin V.N., Bakulin D.V.

¹*Россия, ФГБУН Институт проблем нефти и газа Сибирского Отделения Российской академии наук, elgusev@mail.ru*

²*Россия, Институт математики и информатики Северо-Восточного федерального университета, elgusev@mail.ru*

^{3,4}*Россия, ФГБУН Институт прикладной механики Российской академии наук, vbak@yandex.ru*

В последние десятилетия все большее распространение в современных областях техники, определяющих научно-технический прогресс, таких, как авиа, и космическая техника, судостроение, системы нефтяной и газовой промышленности, современная техника, функционирующая в экстремальных условиях Арктической и Субарктической зоны, Крайнего Севера, находят композиционные материалы, композиционные конструкции, композиционные покрытия. В связи с растущим применением композиционных материалов композиционных конструкций, покрытий в технике значительную актуальность приобретает проблема прогнозирования надежности, долговечности, остаточного ресурса композиционных материалов.

Одним из эффективных подходов для создания математических моделей прогнозирования долговечности композиционных материалов, композиционных конструкций являются вариационные методы [1-5]. В общем случае на полимерные композиционные материалы, композиционные конструкции могут воздействовать в различных комбинациях одновременно несколько различных факторов F_j , связанных с процессами упрочнения, воздействием солнечной радиации, влагонасыщением, воздействием ультрафиолетового излучения, воздействием экстремальных климатических факторов, воздействием эксплуатационных нагрузок как циклического, так и нециклического характера и т.п. Тогда в предположении, что различные физические факторы оказывают на сложнопостроенный композит воздействие, независимое от воздействия других факторов, и изменения, вызванные в композите, суммируются, то можно принять что модель, описывающая одновременное воздействие нескольких факторов может быть представлена в виде:

$$R = R_0 + \sum_{j=1}^p F_j(u_{j,1}, u_{j,2}, \dots, u_{j,l_j}; t). \quad (1)$$

Каждая из функций $F_j(u_{j,1}, u_{j,2}, \dots, u_{j,l_j}; t)$, ($j = 1, 2, \dots, p$), описывающая воздействие j -го фактора на сложнопостроенный композит, может быть представлена в виде разложения в ряд по некоторой системе базисных функций $\psi_{kj}(\beta_{kj}; t)$, ($k = 1, 2, 3, \dots$), которые в наиболее полной мере характеризуют особенности процесса увеличения поврежденности материала при воздействии экстремальных факторов внешней среды:

$$F_j = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{kj}(u_{j,1}, \dots, u_{j,l_j}) \psi_{kj}[\beta_{kj}(u_{j,1}, \dots, u_{j,l_j}); t], \quad (2)$$

($j = 1, 2, \dots, p$).

В этих обозначениях: $\alpha_{kj}(u_{j,1}, \dots, u_{j,l_j}), \beta_{kj}(u_{j,1}, \dots, u_{j,l_j}), (j = 1, 2, \dots, p; k = 0, 1, 2, \dots)$ неопределенные параметры модели, описывающие воздействие j -го фактора. В результате модель прогнозирования, описывающая суммарное воздействие p факторов F_j примет вид

$$R(\ ;t) = R_0 + \sum_{j=1}^p \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{kj}(u_{j,1}, \dots, u_{j,l_j}) \psi_{kj} \left[\beta_{kj}(u_{j,1}, \dots, u_{j,l_j}); t \right]. \quad (3)$$

В рамках построенной модели можно решать задачи прогнозирования остаточного ресурса, долговечности как при воздействии неопределенного числа экстремальных факторов, так и задачи прогнозирования при воздействии строго определенных заранее известных факторов, например, при воздействии фактора, связанного с климатическим воздействием и фактора, связанного с процессами упрочнения.

Сформулированы уточненные вариационные постановки задач прогнозирования остаточного ресурса, долговечности композитов, уточняющие и обобщающие существующие упрощенные подходы к решению задач прогнозирования остаточного ресурса. Проведено обобщение существующих подходов к решению сформулированных усложненных вариационных постановок задач прогнозирования остаточного ресурса композитов. Показано, что для существенного повышения достоверности прогноза остаточного ресурса полимерных композитов, эффективного сужения границ доверительных интервалов, с заданным уровнем вероятности, содержащих прогнозируемое решение, необходимо включить в постановку задачи прогнозирования принцип множественности моделей прогнозирования. Проанализированы этапы решения задачи прогнозирования остаточного ресурса в соответствии с введенным принципом множественности моделей прогнозирования.

Рассмотрена проблема разработки эффективных методов построения глобально-оптимальных решений в сформулированных усложненных вариационных постановках задач прогнозирования остаточного ресурса полимерных композитов, уточняющих и обобщающих существующие упрощенные подходы.

В случае, когда полученные экспериментальные данные достаточно адекватно отображают структуру зависимости изменения определяющих характеристик композита, а экспериментальные данные получены с незначительными погрешностями, несущественно искажающими закономерности поведения реальных зависимостей, задача восстановления параметров моделей может быть сведена к решению следующей экстремальной задачи:

$$J(u^*) = \min_u J(u). \quad (4)$$

Вектор параметров $u^* = (u_1^*, u_2^*, \dots, u_n^*)$, доставляющих минимум показателю эффективности $J(u)$ (4), определяет зависимость изменения определяющих характеристик, связанных с остаточным ресурсом композита, от воздействия экстремальных факторов внешней среды и эксплуатационных нагрузок.

В настоящее время проблемы математического моделирования задач прогнозирования ресурса, надежности конструкций из полимерных композитов, при воздействии экстремальных климатических факторов внешней среды, решаются в значительно упрощенных постановках, не учитывающих значительное число факторов, оказывающих существенное влияние на точность решения. В частности, не учитывается свойство некорректности по А.Н. Тихонову задач прогнозирования, как обратных задач математической физики; не учитывается дополнительная информация о законах распределения ошибок измерения определяющих свойств полимерных композитов; не разработана теория построения оценок точности прогноза.

В соответствии с этим, актуальной является проблема разработки эффективных, уточненных методов прогнозирования ресурса, надежности, долговечности конструкций из полимерных, композиционных материалов, основанных на современных достижениях в области математического и компьютерного моделирования.

Разрабатываемый подход к решению задач прогнозирования остаточного ресурса полимерных, композиционных материалов основывается на современных достижениях в

области математического моделирования, современной теории научного прогнозирования, и учитывает в качестве составной части выводы и рекомендации, сформулированные Ю.С. Уржумцевым в работе [6]. Как отмечалось в работе Ю.С. Уржумцева [6] эффективное решение проблемы как краткосрочного, так и средне- и долгосрочного прогнозирования возможно в том случае, если по результатам краткосрочных экспериментов можно выделить устойчивые закономерности поведения полимерных, композиционных материалов при воздействии экстремальных факторов внешней среды. Такого рода устойчивые закономерности определяются особенностями микро-, и макроструктуры конкретных видов полимерных, композиционных материалов. И установление таких устойчивых закономерностей может служить основой для разработки эффективных методов долгосрочного прогнозирования. Также в работе Ю.С. Уржумцева [6] было отмечено, что составной частью проблемы разработки эффективных методов прогноза является решение проблемы эффективного построения глобально-оптимальных решений, доставляющих абсолютный минимум многопараметрическим критериям эффективности, связанным с решением задач прогнозирования остаточного ресурса полимерных композитов при воздействии экстремальных факторов внешней среды и эксплуатационных нагрузок. Проблема же достоверного построения глобально-оптимальных решений сложнопостроенных многопараметрических критериев эффективности в настоящее время является чрезвычайно сложной.

В соответствии с выводами Ю.С. Уржумцева, сделанными в работе [6], основу разрабатываемого подхода составляет установление новых качественных закономерностей влияния микро-, и макроструктурных особенностей полимерных, композиционных материалов на характер изменения остаточного ресурса под воздействием экстремальных факторов внешней среды и эксплуатационных нагрузок. Включение установленных новых качественных закономерностей влияния микро-, и макроструктурных особенностей полимерных, композиционных материалов на характер изменения остаточного ресурса, в постановку задачи прогнозирования, позволит существенно уточнить постановку задачи прогнозирования, значительно уменьшить множество сравниваемых между собой исследуемых прогнозируемых зависимостей остаточного ресурса, содержащее искомую реальную временную зависимость остаточного ресурса. А следовательно, позволит существенно повысить эффективность и достоверность прогнозирования остаточного ресурса полимерных, композиционных материалов на основе включения в постановку новой дополнительной информации о качественных закономерностях задач прогнозирования остаточного ресурса.

Проведенный сравнительный анализ существующих подходов и их возможных модификаций позволил заключить, что наиболее перспективные возможности эффективного построения глобально-оптимальных решений в вариационных постановках обратных задач прогнозирования связаны с развитием методологии эффективного сужения областей поиска, содержащих глобально-оптимальные решения. При этом основу развиваемой методологии составляют методики, связанные с теоретическим обоснованием допустимости схем сужения множества допустимых вариантов, при которых на результирующем множестве меньшей размерности продолжает находиться искомое глобально-оптимальное решение.

На основе конструктивного исследования структуры показателей эффективности в исследуемых вариационных постановках обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов установлено, что оптимальные решения, доставляющие абсолютный минимум соответствующим показателям эффективности могут дополнительно удовлетворять некоторой системе соотношений. Разработка методологии выделения таких систем дополнительных соотношений позволила существенно уменьшить размерность исходных вариационных постановок обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов и, соответственно значительно сузить исходное множество допустимых вариантов моделей прогнозирования M вида

$$M = \left\{ R(u;t) : u = (u_1, u_2, \dots, u_n) \in U \subset E^n, 0 \leq t \leq T_{\max} \right\} \quad (5)$$

до узкого компактного множества M^* , на котором задача построения глобально-оптимального решения, может быть эффективно решена. В этих обозначениях: $R(u;t)$ – прогнозируемая временная зависимость остаточного ресурса композита; $u=(u_1, u_2, \dots, u_n)$ – вектор неопределенных параметров из допустимого множества параметров U , t время, $[0, T_{\max}]$ – рассматриваемый временной интервал.

Проведенный конструктивный анализ исследуемых вариационных постановок обратных задач прогнозирования остаточного ресурса позволил установить, что необходимые условия экстремума для показателей эффективности по ряду параметров одновременно совпадают с достаточными условиями. Обозначим такие параметры через $u_{j_1}, u_{j_2}, \dots, u_{j_q}$. Необходимые и достаточные условия экстремума для данной выделенной системы параметров $u_{j_1}, u_{j_2}, \dots, u_{j_q}$ могут быть взяты за систему функциональных соотношений g_j ($j=1,2,\dots,q$), которая может служить основой для последующего существенного уменьшения размерности исходной задачи прогнозирования и упрощения ее структуры. На основе применения современного математического аппарата конструктивного анализа системы соотношений, к которым приводят необходимые и достаточные условия экстремума, выделенная система q параметров $u_{j_1}, u_{j_2}, \dots, u_{j_q}$ может быть выражена через оставшуюся систему $r=n-q$ параметров

u_l ($l=1,2,\dots,n; l \neq j_i, i=1,2,\dots,q$) многопараметрической модели прогнозирования:

$$u_{j_i} = \varphi_i(u_1, u_2, \dots, u_{j_i-1}, u_{j_i+1}, \dots, u_{j_q-1}, u_{j_q+1}, \dots, u_{n-1}, u_n), \quad (6)$$

$$i = 1, 2, \dots, q.$$

В результате разработанный подход позволил получить вариационную задачу значительно меньшей размерности и соответственно более простой структуры по сравнению с исходной вариационной задачей, для которой с учетом установленных особенностей ее структуры разработаны эффективные методы нелокальной оптимизации.

По разработанным методикам, основанным на применении необходимых и достаточных условий экстремума для эффективного конструктивного преобразования вариационных постановок обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов к вариационным задачам меньшей размерности, проведены сравнительные вычислительные эксперименты, которые показали высокую эффективность разработанных методов для решения задач прогнозирования остаточного ресурса композитов в вариационных постановках.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Gusev E.L. Using parallel procedures for the searching of the extremum for the decision of the inverse problems prediction of the defining characteristics of the composite materials// Material Physics and Mechanics, 2016, v.26, N 1, p. 70-72.
2. Gusev E.L., Bakulin V.N. Optimal control under a decrease in the thermal-field intensity based on selection of the heterogeneous –construction structure in the variational formulation// Doklady physics, 2018, v. 63, N 5, p. 213-217.
3. Gusev E.L., Bakulin V.N. Variation formulations of inverse problems in forecasting the residual life of composites //Doklady physics, 2018, v. 63, N 9, p. 388-392.
4. Гусев Е.Л. Методы решения обратных задач прогнозирования остаточного ресурса композитов в уточненных вариационных постановках на основе принципа множественности моделей прогнозирования//В сб. трудов всероссийской конференции

- «Механические свойства современных конструкционных материалов», М., ИМЕТ, 2018.
5. Гусев Е.Л. Математические методы прогнозирования определяющих характеристик композиционных материалов и конструкций, основанные на принципе множественности моделей прогнозирования в вариационных постановках// Труды третьей Международной конференции «Deformation and Failure of Composite Materials and Structures, DFCMS-2018», Москва, ИМАШ РАН, 2018, с. 37-39.
 6. Уржумцев Ю.С. Прогнозирование длительного сопротивления полимерных материалов - М. : Наука, 1982. - 222 с.

**НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ БИОМОРФНЫХ
КОМПОЗИТОВ С КАРБИДНЫМ УПРОЧНЕНИЕМ
NEW METHOD OF OBTAINING HEAT-RESISTANT BIOMORPHIC COMPOSITES WITH
CARBIDE REINFORCEMENT**

Ершов А.Е., Прохоров Д.В., Строганова Т.С., Шмытько И.М.

Ershov A.E., Prokhorov D.V., Stroganova T.S., Shmytko I.M.

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

Разработка новых жаропрочных материалов является одним из главных направлений современного материаловедения. Такие материалы востребованы во многих областях промышленности, однако наиболее сложной задачей является повышение рабочих температур и КПД газотурбинных двигателей, в частности за счет повышения рабочих температур турбинных лопаток. Основными требованиями, предъявляемыми к материалам, используемым при их производстве, являются высокие значения прочности, сопротивления ползучести и фазовой стабильности при температурах выше 1300-1400 °С, в сочетании с хорошей трещиностойкостью при комнатной температуре и низкой плотностью материала [1,2].

Разработкой таких материалов занимается множество групп исследователей во всем мире, и число работ по данной тематике очень велико, что не позволяет подробно рассмотреть их в рамках данного текста. Можно выделить три основных типа жаропрочных материалов, которые считаются перспективными: композиты с металлической матрицей, композиты с керамической матрицей и высокоэнтропийные сплавы. При этом практически во всех реально существующих двигателях используются лопатки из композитов с металлической матрицей. Высокие характеристики жаропрочных материалов такого типа обеспечиваются их сложной композитной структурой, состоящей из вязкой матрицы на основе твердого раствора металла и упрочняющей фазы, в роли которой выступают вытянутые зерна интерметаллидов, карбидов, силицидов и других высокопрочных тугоплавких соединений. В настоящее время наиболее широко распространенным материалом для изготовления лопаток продолжают оставаться никелевые сплавы, однако их эксплуатационные температуры вплотную приблизились к теоретическому пределу и дальнейшее их повышение невозможно [3,4]. Активно исследуют материалы на основе системы Nb-Si, Nb-Al, Mo-Si-B и множества других [5-10].

Существует множество типов металломатричных композитов, получаемых различными методами, однако для изготовления реальных изделий в настоящее время преимущественно применяют метод направленной кристаллизации по выплавляемой модели. Данный метод позволяет изготавливать лопатки заданной формы, практически не требующие финишной обработки. При этом за счет направленной кристаллизации в структуре материала присутствуют равномерно распределенные вытянутые включения упрочняющей фазы в металлической матрице (эвтектическая структура), обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики лопаток [11]. При всех достоинствах данной технологии ее использование, при изменении составов выплавляемых сплавов, требует проведения дополнительных работ по определению оптимальных скоростей кристаллизации. Переход к

другим системам элементов заставляет проводить поиск новых материалов для изготовления оснастки, устойчивой к воздействию расплава, а учитывая высокие температуры плавления и длительность проведения процесса кристаллизации это представляет собой отдельную сложную задачу. Именно это, в частности, ограничивает получение перспективных жаропрочных композитов типа Me-MeC_x, где Me – это тугоплавкий металл (Nb, Hf, Ta, W, Ti, Zr, V, Cr), а MeC_x – его карбид. В связи с этим, исследователи пытаются использовать другие методы изготовления таких композитов, в частности, слоистые композиты, получаемые диффузионной сваркой, волокнистоупрочненные композиты, получаемые методами порошковой металлургии, СВС, аддитивные технологии и так далее [12,13]. В каждом из них, однако, есть свои недостатки, в частности наличие пор, неравномерность распределения упрочняющей фазы, низкая фазовая стабильность при высоких температурах, высокая стоимость изготовления и многие другие факторы, препятствующие широкому использованию получаемых материалов. Кроме того, практически для всех известных методов существенную проблему представляет обработка полученного материала для изготовления из него детали требуемой формы. В связи с этим поиск новых подходов к получению жаропрочных материалов такого типа является актуальной задачей.

В настоящее время в ИФТТ РАН активно ведутся работы по разработке нового метода получения жаропрочных композитов. В данном методе в качестве исходного материала использует биоморфные углеродные преформы, которые получают пиролизом древесины, т.е. ее нагревом в бескислородной среде до высоких температур. В результате процесс получается пористый углеродный материал, сохраняющий характерную для древесины микроканальную структуру, конкретные параметры которого (диаметр и протяженность каналов, общая плотность и т.д.) определяются выбором исходной породы (рисунок 1).

Предлагаемый способ получения композитов состоит из нескольких шагов, которые можно подробнее рассмотреть на примере композита Ti-TiC. Первый этап – это получение пористой карбидной керамики. Биоуглеродная заготовка помещается в расплав меди с растворенным в нем титаном. Расплав начнет затекать в микроканалы, но при этом титан будет расходоваться на образование карбида титана. Так как медь не образует соединений с углеродом и не смачивает его, то процесс инфильтрации замедлится, и будет определяться скоростью диффузии титана из расплава к фронту инфильтрации. За счет этого карбид титана будет постепенно нарастать на поверхности углерода, что позволит аккуратно сохранить структуру древесины (рисунок 2).

Главное преимущество метода в том, что процесс можно проводить при достаточно низких температурах (800 – 1200 °С). Это существенно упрощает подбор материалов тигля, позволяет использовать длительные выдержки и проводить процесс в недорогих печах с металлическими или карбидокремниевыми нагревателями, что снимает ограничения на размеры и форму получаемых каркасов.

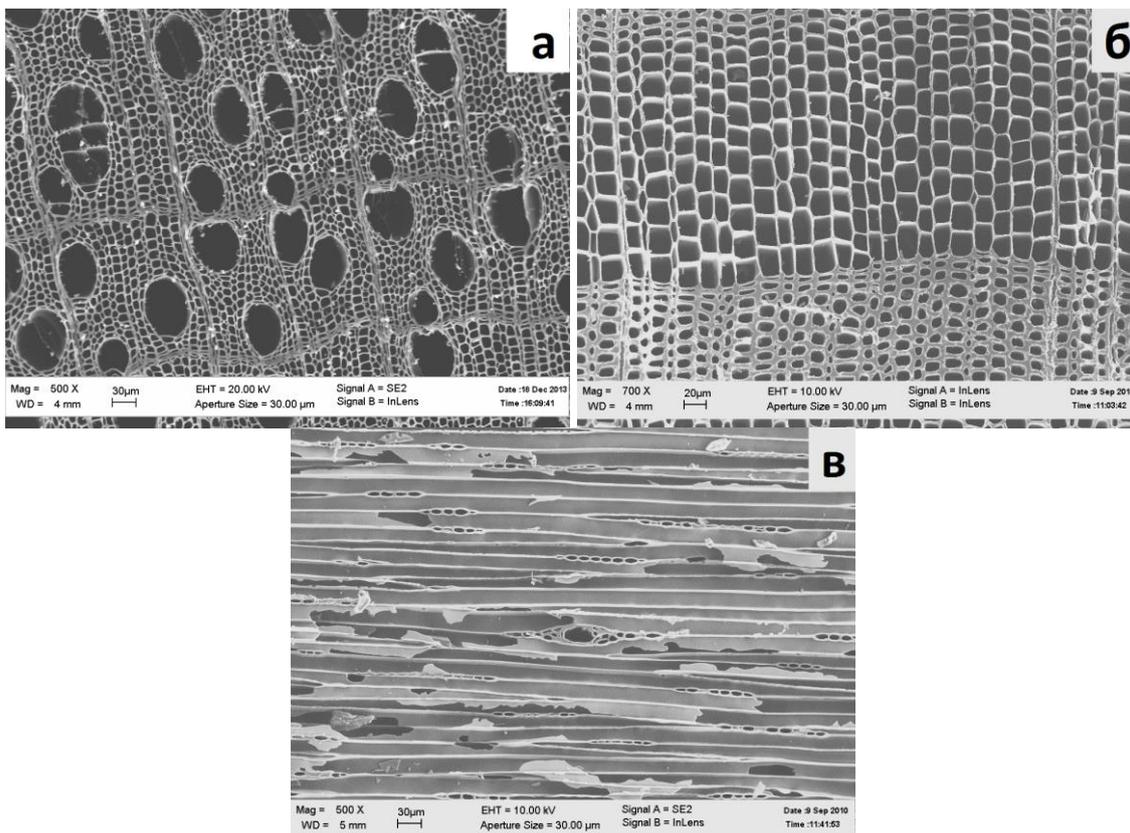


Рис.1 Микроструктура пиролизованной древесины: а – березы (поперечный скол); б – ели (поперечный скол); в – ели (продольный скол).

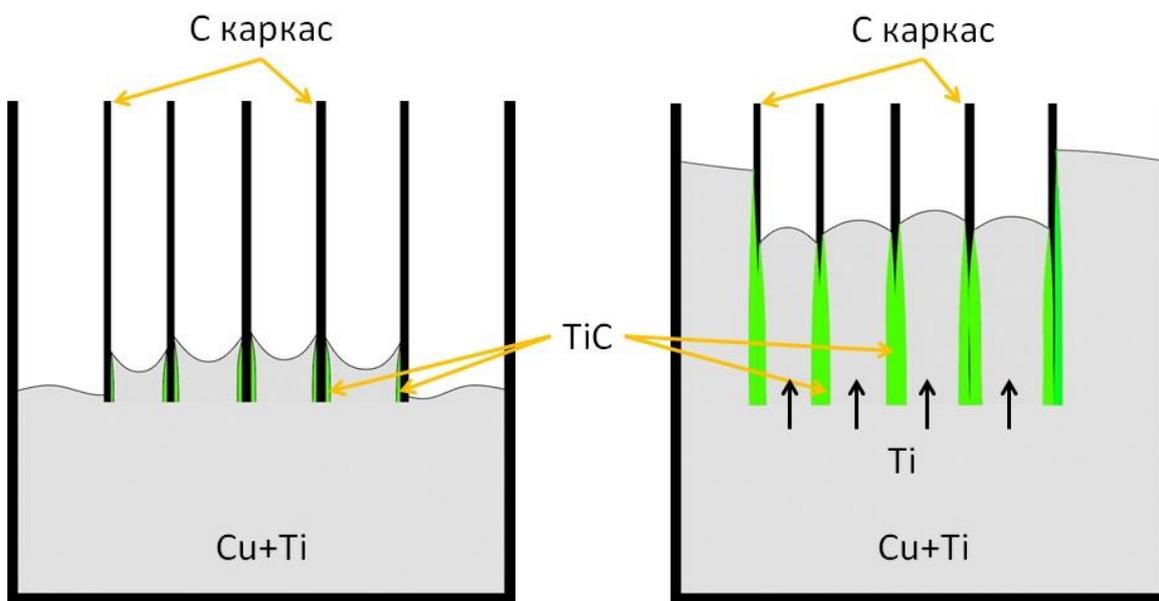


Рис.2 Схема инфильтрации биоморфных углеродных преформ.

Второе важнейшее преимущество – это то, что предложенная схема, вообще говоря, универсальна, и таким образом можно получать карбиды многих тугоплавких элементов, для которых есть подходящие растворители (таблица 1).

Таблица 1. Растворители тугоплавких металлов

Тугоплавкий металл	Растворитель
Ti	Cu (60 % при 1000°C), Sb, Sn
V	Ga (35 % при 1100°C), Ge
Cr	Sb (45 % при 1100°C), Ge, Ga
Zr	Cu (75 % при 1100°C), Ag
Nb	In (40 % при 1100°C), Sb (13 %)
Mo	Ga, Ge (~5 % при 1100°C)
Hf	Cu (45 % при 1100°C)
Ta	Au (15 % при 1100°C)

Следующим этапом является получение Ti-TiC_x композита путем заполнения полученной пористой керамики титаном. На данном этапе микроканальная геометрия биоморфных материалов также играет огромную роль, т.к. она позволяет использовать для пропитки метод наложения, когда металл располагается над заготовкой, и при расплавлении заполняет поры за счет капиллярных сил, т.е. процесс можно проводить без использования тигля. Это существенно ослабляет требования к оснастке, что крайне важно с позиции будущего промышленного получения таких материалов.

На данный момент в ИФТТ РАН исследуется процесс взаимодействия биоуглеродных каркасов со сплавами Cu-Ti, Sn-Ti, Cu-Zr, Cu-Hf, In-Nb. В частности, на примере Sn-Ti (рисунок 3) можно увидеть, что сплав активно проникает в биоуглеродный образец, образуя карбидный микроканальный каркас, при этом структура материала хорошо сохраняется. Скорость проникновения зависит от концентрации карбидообразующего элемента и температуры процесса, но по порядку величины составляет ~1 см/сутки.

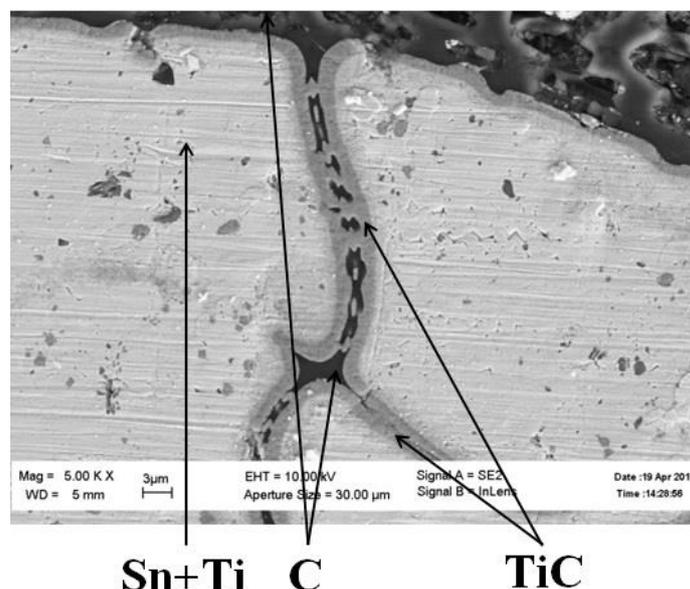


Рис.3 Образование карбида титана при инфильтрации биоуглеродных преформ.

На процесс образования каркаса также существенно влияет концентрация карбидообразующего элемента. В частности, при взаимодействии со сплавами Cu-70%Zr и Cu-70%Ti процесс протекал очень активно, и структура образцов не сохранялась, вследствие растворения углерода и карбидов в расплаве с последующей их кристаллизацией. При низких содержаниях титана микроканальная структура также не сохраняется и могут происходить процессы растворения-кристаллизации зерен TiC, т.к. в чистой меди карбид титана термодинамически нестабилен. Это, в частности, наблюдалось в экспериментах с каплей сплава Cu-10%Ti, размещенной на поверхности крупного биоуглеродного образца. Вероятно, оптимальная концентрация Ti в расплаве составляет ~ 30-40 %.

В целом полученные результаты показывают, что данный метод получения композитов

принципиально возможен и является достаточно перспективным, хотя требуется существенная работа по уточнению режимов процессов.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-01007 "Разработка нового способа получения жаропрочных Ме-МеСх композитов".

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Скибин В. А. и др. Работы ведущих авиадвигателестроительных компаний по созданию перспективных авиационных двигателей (аналитический обзор) //М.: ЦИАМ. – 2004. – Т. 422. – С. 3.
2. Высокотемпературные газовые турбины. Под ред. М.Я. Иванова. - М.: ТОРУС ПРЕСС, 2010. 304 с.
3. Оспенникова О. Г. Стратегия развития жаропрочных сплавов и сталей специального назначения, защитных и теплозащитных покрытий //Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №. 5. – С. 19.
4. Светлов И. Л. Высокотемпературные Nb-Si-композиты //Материаловедение. – 2010. – №. 9. – С. 29-38.
5. Светлов И.Л., Карпов М.И., Нейман А.В., Строганова Т.С. Температурная зависимость предела прочности in-situ композитов многокомпонентной системы Nb-Si-X (X = Ti, Hf, W, Cr, Al, Mo) //Деформация и разрушение материалов. – 2017. – № 10. – С. 17-22.
6. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. J.-C.Zhao, J.H.Westbrook. MRS Bulletin.September. 2003.p. 622-630
7. A Review of Very-High-Temperature Nb-Silicide-Based Composites. Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.C. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2003. V.34. p. 2043-2052.
8. Guan D. L., Brooks C. R., Liaw P. K. Microstructure and mechanical properties of as-cast and aged Nb-15 at.% Al-10 at.% Ti,-25 at.% Ti and-40 at.% Ti alloys //Intermetallics. – 2002. – Т. 10. – №. 5. – С. 441-458.
9. Jéhanno P. et al. Superplasticity of a multiphase refractory Mo-Si-B alloy //Scripta Materialia. – 2006. – Т. 55. – №. 6. – С. 525-528.
10. Li Z. K. et al. Superplasticity of a multiphase fine-grained Mo-Si-B alloy //Powder technology. – 2011. – Т. 214. – №. 1. – С. 54-56.
11. И. Л. Светлов, Н. А. Кузьмина, А. В. и др. Влияние скорости кристаллизации на микроструктуру, фазовый состав и прочность in-situ композита Nb/Nb5Si3. // Известия РАН. Серияфизическая. 2015. №9. с. 1296–1301.
12. Structure and Properties of a Laminated Composite Material Made of High Entropy Alloy with Carbide and Intermetallic Hardening / S.A. Firstov, M.I. Karpov, V.P. Korzhov, V.F. Gorban, N.A. Krapivka, T.S. Stroganova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2015. – Vol. 79, Iss. 9. – P. 1122–1129.
13. Structure and mechanical properties of a multilayer carbide-hardened niobium composite material fabricated by diffusion welding / V.P. Korzhov, A.E. Ershov, T.S. Stroganova, D.V. Prokhorov // Russian Metallurgy (Metally). – 2016. – Iss. 4. – P. 313–320.

**ОБРАЗОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ФАЗ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОТРАНСФОРМАЦИИ
ОРГАНОМАГНИЙОКСАНИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНОВ
FORMATION OF CERAMIC PHASES DURING THE PROCESS OF THERMAL
TRANSFORMATION OF ORGANOMAGNESIUM OXANE-YTTRIUM OXANE
ALUMOXANES**

Забелина А.А.^{1,2}, Щербакова Г.И.¹, Кутинова Н.Б.¹, Варфоломеев М.С.^{1,3},
Ашмарин А.А.⁴, Титов Д.Д.⁴

Zabelina A.A., Shcherbakova G.I., Kutinova N.B., Varfolomeev M.S.,
Ashmarin A.A., Titov D.D.

¹Россия, ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», galina7479@mail.ru

²Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, annarumina@icloud.com

³Россия, Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), varfolom2a@yandex.ru

⁴Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, mitytitov@gmail.com

Органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксаны (ОМҮА) – новый класс элементоорганических олигомеров, которые содержат связи Al–O–Mg и Al–O–Y. ОМҮА являются предшественниками для получения компонентов высокотемпературных окислительноустойчивых высокопрочных наноструктурных керамокомпозитов: волокон, матриц, защитных покрытий и др.[1-3]

Процесс термотрансформации органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксанов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) при температурах 750 – 1500°C в атмосфере воздуха с различными мольными соотношениями Al:Y:Mg.

Образцы ОМҮА, с различными мольными отношениями Al/Mg и Al/Y, которые были взяты для исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Мольные отношения Al/Mg и Al/Y органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксанов

№ ОМҮА	Моль Al/Mg	Моль Al/Y
1	200	200
2	200	1.8
3	25	1.67
4	2	6

Было установлено, что термотрансформация ОМҮА №1 при 750°C приводит к образованию аморфных порошков. Дифрактограмма полученного образца ОМҮА после термотрансформации при 750°C представлена на рис. 1а.

После дальнейшей термообработки образца ОМҮА №1 при температуре 900°C появляются пики соответствующие фазе низкотемпературной формы θ -Al₂O₃, дифрактограмма ОМҮА №1–900 представлена на рис. 1б.

Далее термообработка ОМҮА №1 при 1200 °C приводит к образованию фазы корунда α -Al₂O₄, при этом остаются следы предположительно фазы к-модификации Al₂O₃. Дифрактограмма ОМҮА №1 после термообработки при 1200°C представлена на рисунке 1в.

Дифрактометрически показано, что термообработка ОМҮА №1 при 1500°C приводит к образованию основной керамической фазы- корунда α -Al₂O₄ и следов керамической фазы алюмоиттриевого граната Y₃Al₅O₁₂, результаты представлены на рисунке 1г.

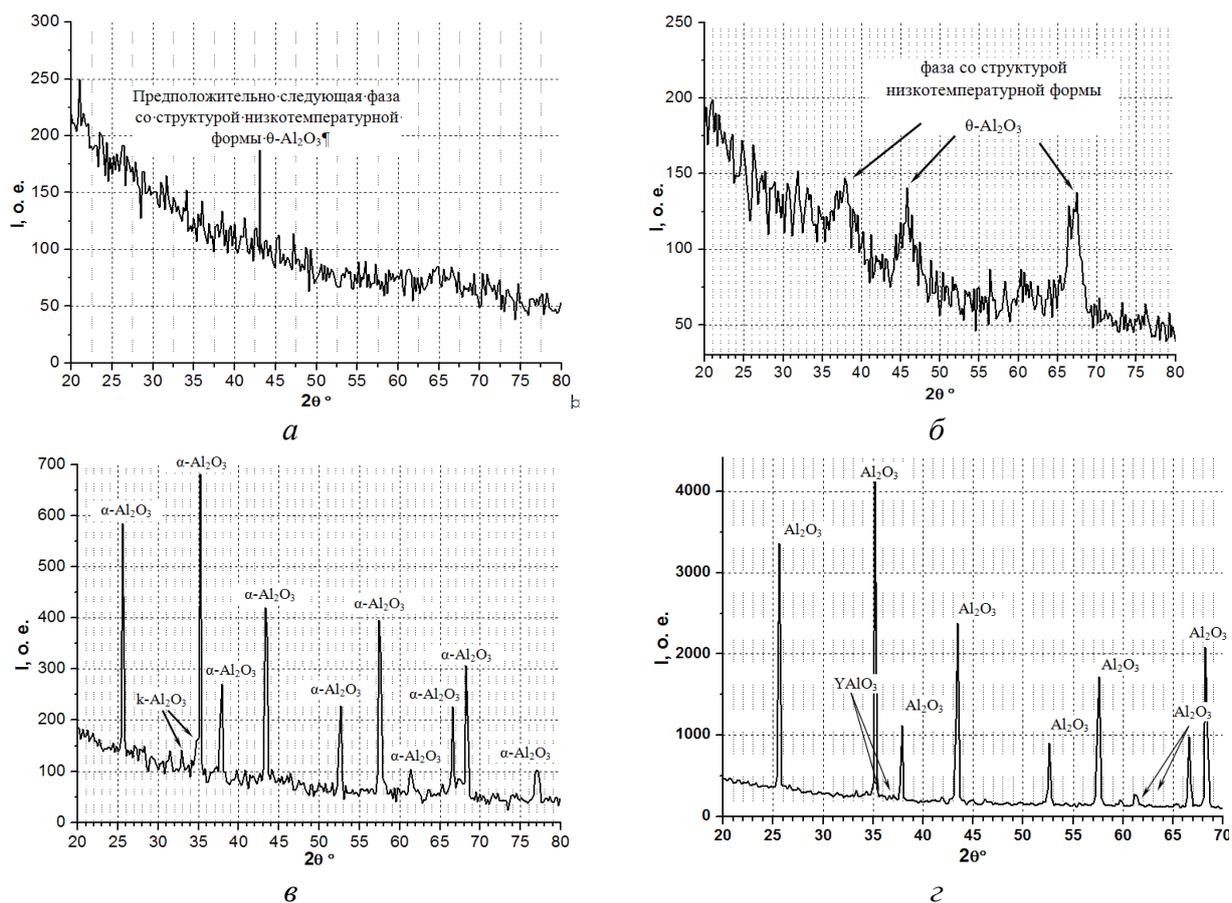


Рис.1 Дифрактограммы образца ОМУА №1 после термообработки при различных температурах: а- 750°C; б- 900°C; в- 1200°C; г- 1500°C.

При исследовании термотрансформации образца ОМУА №2 после термообработки при 750°C, установлено, что образец ОМУА №2 аморфный (Рис. 2а).

Термотрансформация ОМУА №2 при 900°C показана на рисунке 2б. При 900°C в образце ОМУА №2 начинают появляться пики алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (рис. 2б). Дальнейшая термообработка ОМУА №2 при 1200°C и 1500°C приводит к росту зерна алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (рис. 2в, 2г). При 1500°C значительно увеличивается размер области когерентного рассеяния (рис. 2г), но магния не видно, вероятнее всего из-за того, что он упорядоченно замещает алюминий.

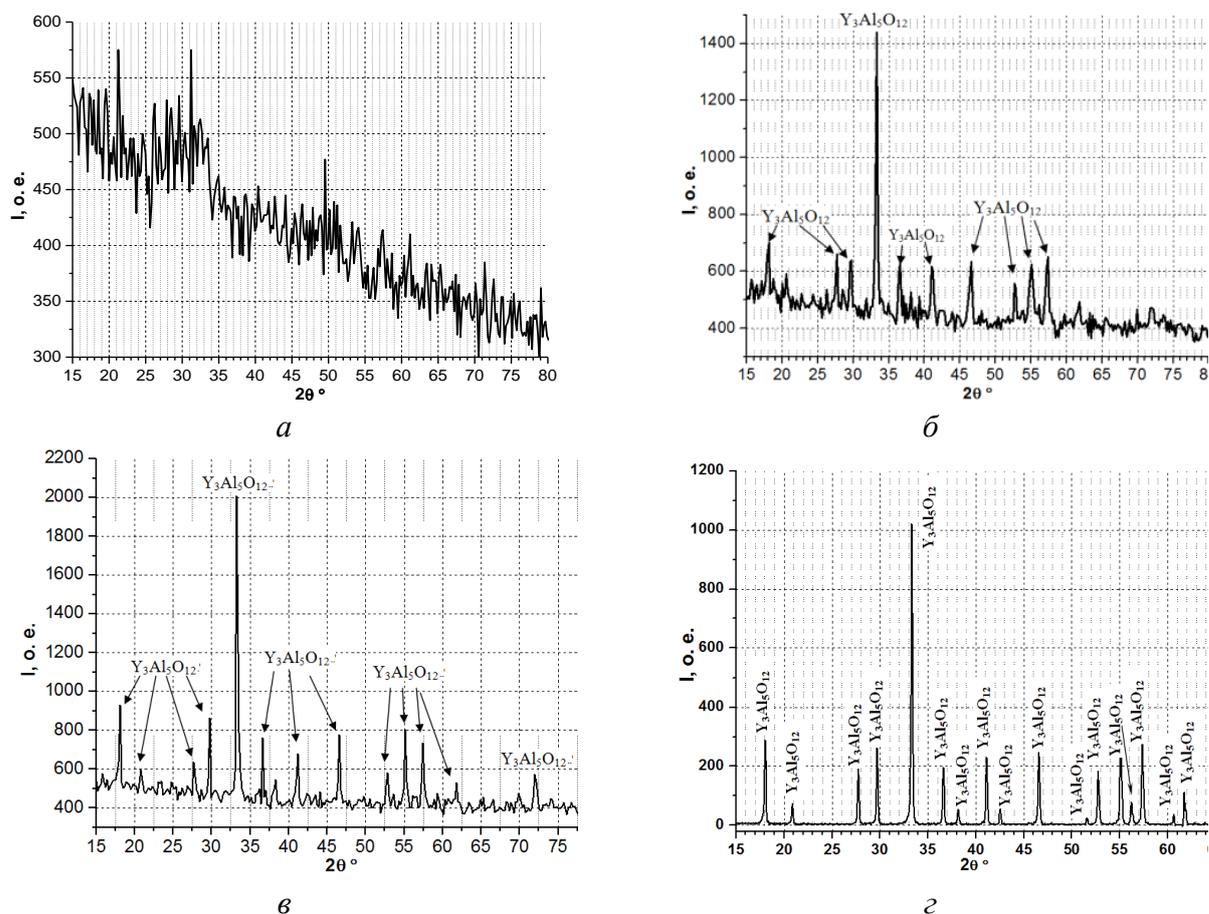


Рис.2 Дифрактограммы образца ОМҮА №2 после термообработки при различных температурах: а- 750°C; б- 900°C; в- 1200°C; г- 1500°C.

Дифрактограмма образца ОМҮА №3, подвергнутого термообработке при 750°C, представлена на рис. 3а. При 750°C образец полностью рентгеноаморфен. При дальнейшем пиролизе при 900°C наблюдается образование алюмоиттриевого граната со следами гексагональной модификации алюмината иттрия $YAlO_3$, а так же предположительно алюмомагниевои шпинели $MgAl_2O_4$. (рис. 3б)

Дифрактограмма образца ОМҮА №3 после термообработки при 1200°C показывает образование фазы Y_2O_3 или $Al_2Y_4O_9$ (рис. 3в). Дальнейший пиролиз ОМҮА №3 при 1500°C к росту зерен $Y_3Al_5O_{12}$ и $YAlO_3$ (рис. 3г)

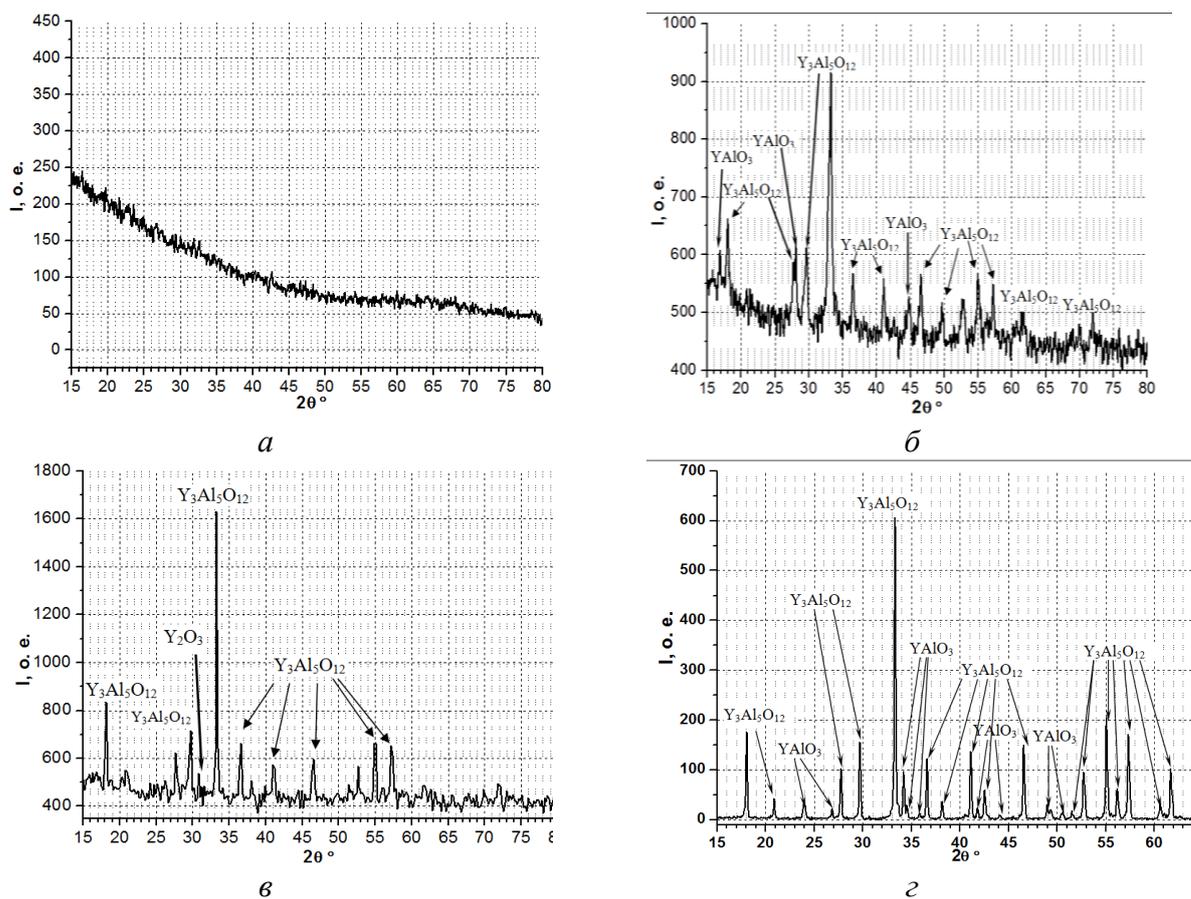


Рис.3 Дифрактограммы образца ОМҮА №3 после термообработки при различных температурах: а- 750°C; б- 900°C; в- 1200°C; г- 1500°C.

Образец ОМҮА №4 при 750°C - рентгеноаморфный (рис. 4а). При термической обработке ОМҮА №4 при 900°C на дифрактограмме появляются пики (рис. 4б), соответствующие фазе низкотемпературного η - Al_2O_3 . Далее исследуемый образец был термообработан при 1200°C, результат термотрансформации представлен на рисунке 4в : основа- алюмомагниева шпинель $MgAl_2O_4$, достаточное количество промежуточной фазы граната $Y_4Al_2O_9$ (моноклинный иттрий-алюминиевый YAM).

На рисунке 4г представлена дифрактограмма образца ОМҮА №4 после термообработки при 1500°C. На дифрактограмме показаны пики соответствующие следующим фазам: алюмоитриевоый гранат $Y_3Al_5O_{12}$, алюмомагниева шпинель $MgAl_2O_4$, моноклинный иттрий-алюминиевый $Al_2Y_4O_9$ и оксид магния MgO .

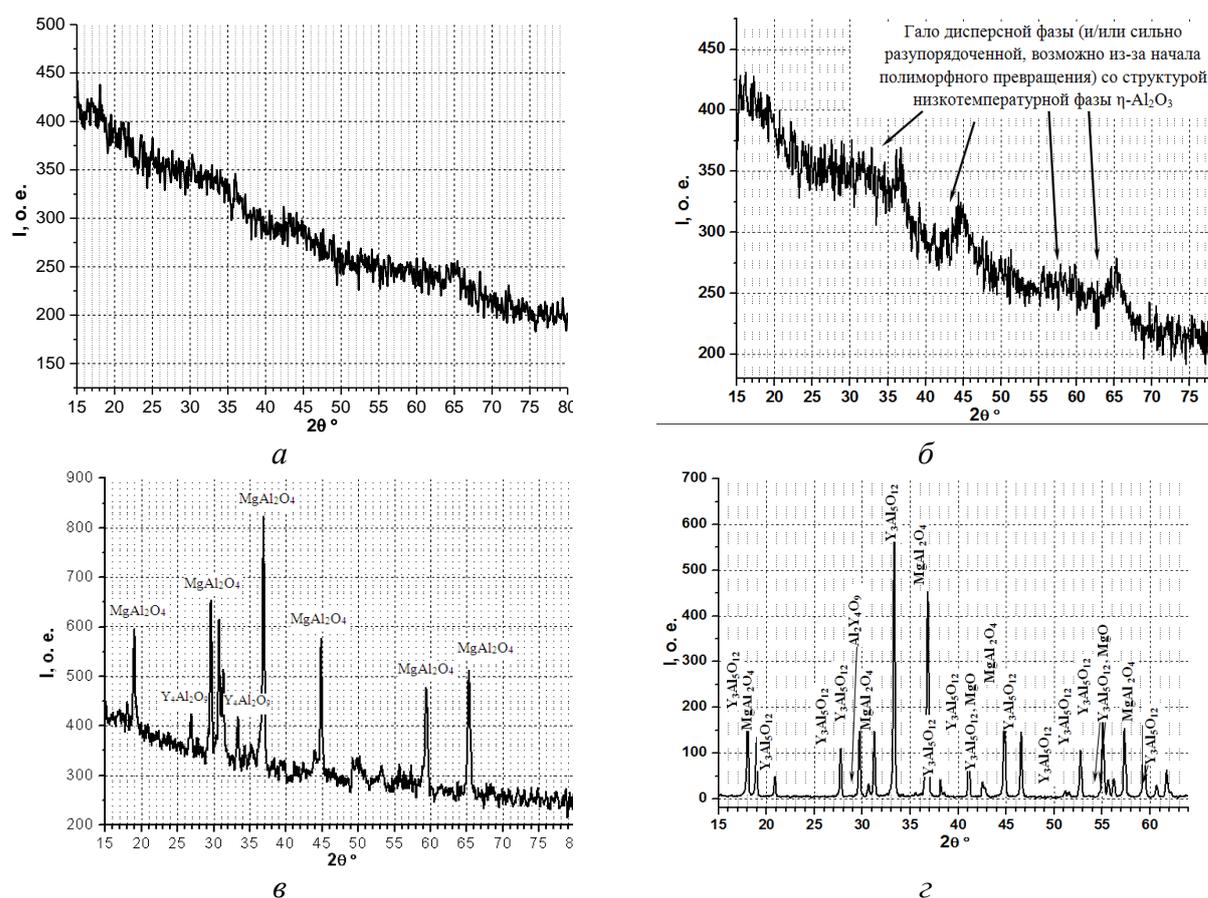


Рис.4 Дифрактограммы образца ОМҮА №4 после термообработки при различных температурах: а- 750°С; б- 900°С; в- 1200°С; г- 1500°С.

Установлено, что после термообработки при 750°С все образцы ОМҮА-рентгеноаморфные вещества. При повышении температуры термообработки до 900°С у образцов ОМҮА №1 и №4 начинают формироваться соответственно фазы θ - Al_2O_3 и η - Al_2O_3 , но образцы все еще практически рентгеноаморфны. Образцы ОМҮА №2 и №3 после пиролиза при 900°С уже имеют сформированные керамические фазы алюмоиттриевого граната. Пиролиз ОМҮА при 1200°С и 1500°С приводит к росту зерен образовавшихся фаз и, следовательно, к увеличению области когерентного рассеяния. Термообработка всех образцов ОМҮА при 1500°С приводит к их керамизации.

Таким образом, синтезированные нами органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксаны являются керамообразующими олигомерами, которые могут быть использованы в качестве прекурсоров компонентов высокочистой керамики на основе оксидов алюминия, иттрия и магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00331 А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ, проект МК-39.2019.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Щербакова Г.И. и др. Способ получения органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе //Патент РФ 2644950 С1, 15.02.2018.
2. Рюмина А.А., Щербакова Г.И., Кутинова Н.Б., Файков П.П.. Органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксаны в качестве спекающей добавки для SiC-композита, армированного многослойными углеродными нанотрубками //Сб.материалов VII Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 1-5 октября 2018, Суздаль, Россия. С. 119–121.
3. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S., Zhigalov D.V., Blokhina M.Kh., Korolev A.P., Kutinova N.B., Riumina A.A. Components of ceramic composite

**ПРЕВРАЩЕНИЯ КСЕРОГЕЛЕЙ И НИТРИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ В
АТМОСФЕРЕ АЗОТА
CONVERSION OF SILICON AND ALUMINIUM XEROGELS AND NITRIDES UNDER
NITROGEN**

Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф.

Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S., Kargin Yu.F.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, toxa55@bk.ru

С целью получения оксонитридов кремния и алюминия исследованы превращения ксерогелей и нитридов при обжиге в атмосфере азота. По результатам термического анализа в атмосфере азота и ИК спектроскопии установлено, что взаимодействие между нитридом кремния и ксерогелем, полученным на основе алкоксида алюминия наблюдается уже при 550°C. Показано влияние состава материала предшественника на фазовый состав конечного продукта и морфологические особенности порошков, полученных в одну стадию обжига в атмосфере азота.

Исследованы структурные и морфологические особенности сиалонов, полученных при использовании разных прекурсоров (нитрида кремния, нитрида алюминия и смеси нитридов кремния и алюминия) с нанесением соответствующего оксида кремния или алюминия, золь-гель методом при одинаковых условиях обжига (время, температура (1600-1700°C), давление) в печах с графитовым нагревателем в атмосфере азота.

Сравнительный анализ структурных и морфологических особенностей сиалонов, полученных в одинаковых условиях из различных прекурсоров проводился при использовании реакционных смесей из расчета на одинаковый состав $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$: 1 – $\text{AlN} + \text{SiO}_2$ (условное обозначение SiAlON-I); 2 – $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (SiAlON-II); 3 – $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (SiAlON-III) и при использовании смешанного золя 4 – $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (SiAlON-IV). Расчетные количества оксидов кремния или алюминия вводились в реакционные смеси на основе нитридов в виде нейтральных или кислых золь, полученных на основе алкоксидов кремния или алюминия (тетраэтоксисилана или втор-бутоксид алюминия), простых или многоатомных спиртов, органических и минеральных кислот. Полученные с применением алкоксотехнологий оксиды алюминия и кремния отличаются по структурным и текстурным характеристикам от традиционных кристаллических разновидностей и аморфных гидроксидов, полученных методом соосаждения, а варьированием условий гидролиза можно влиять на основные характеристики конечного продукта, в том числе на его фазовый состав, распределение в объеме реакционной смеси и дисперсность. Использование свежеприготовленных золь позволяет более равномерно распределять по поверхности зерен нитридов оксидную составляющую и вводить различные легирующие (например, спекающие или люминесцентные) добавки с состав конечного материала и керамики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 17-03-00630.

**ТЕХНОЛОГИЯ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ, КАК
ИННОВАЦИОННОЕ РЕШЕНИЕ СИНТЕЗА ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА
ОСНОВЕ SiC
TECHNOLOGY OF SPARK PLASMA SINTERING AS AN INNOVATIVE SOLUTION OF
SYNTHESIS HIGH-DENSITY OF SiC CERAMICS**

Кардашова Г.Д.
Kardashova G.D

Россия, Дагестанский государственный университет, gulya-kal1@yandex.ru

Наибольшее распространение в технологии керамической промышленности в последние годы получил метод искрового плазменного спекания в силу кратковременности процесса и энергоэффективности. С помощью импульсного электротока и так называемого «эффекта плазмы искрового разряда» («spark plasma effect») достигается очень быстрый нагрев заготовки (до 1000 °С/мин), поэтому процесс спекания, как правило, очень короткий (несколько минут). Это позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недостижимыми композициями. В настоящей работе мы применили данный метод искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS), который также известен под названием «технология спекания в электрическом поле» (Field Assisted Sintering Technology, FAST), как инновационное решение синтеза высокоплотной керамики на основе карбида кремния.

Известно, что спекание керамики на основе карбида кремния с нитридом алюминия по классической технологии горячего прессования при температурах ниже 1900 °С нежелательно из-за низкой скорости диффузии AlN в SiC при этих температурах. Спекание при температурах выше 2250 °С приводит к разложению нитрида алюминия. Оптимальное время спекания 2-6 ч. При продолжительности спекания менее 2 ч не происходит образование твердых растворов SiC-AlN в зернограничной области, что ведет к снижению прочности и трещиностойкости керамики. При увеличении времени спекания более 6 ч диффузионные процессы между засыпкой и спекаемой керамикой приводит к охрупчиванию последней. Решение упомянутых проблем видится в применении метода искрового плазменного спекания для данной системы. Роль нитрида алюминия в данном решении заключается не в его участии в образовании однофазного материала на основе твердых растворов SiC-AlN с пластинчатой структурой, получающейся в результате перехода кубической модификации карбида кремния в гексагональную, а в создании эффективного препятствия росту зерна карбида кремния. При этом твердые растворы SiC-AlN образуются на границах зерен карбида кремния и нитрида алюминия, повышая плотность и трещиностойкость керамики.

Исследуемые образцы керамики SiC-AlN были получены при различных режимах SPS-спекания, с введением в исходные смеси порошков дополнительно спекающей добавки оксид иттрия (Y₂O₃), являющейся промоутером процесса спекания.

Задачей исследований являлось оптимизация составов смесей исходных компонентов и режимов SPS для достижения комплекса наибольших физико-механических свойств (плотность, теплопроводность, микротвердость совместно с трещиностойкостью, прочностью). Проведена оценка влияния концентрации активирующих добавок, температуры и времени выдержки на режиме SPS-спекания на плотность керамики на основе карбида кремния.

В ранних исследованиях изучено активирующее влияние оксида иттрия при спекании керамики на основе SiC-AlN [1-4]. При содержании оксида PЗЭ (в частности оксида иттрия) в исходной смеси менее 2 мас.% итоговая плотность керамики не превышает 90 % ТП, а увеличение содержания Y₂O₃ выше 8 мас.% приводит к повышению окисляемости материала из-за высокой диффузионной подвижности ионов иттрия при температурах, превышающих 1300 °С. Кроме того, оксид иттрия - самый дорогостоящий компонент шихты и увеличение содержания его приводит к повышению стоимости материала. Этот прием мы использовали при SPS спекании композиций системы SiC-AlN. Оксид иттрия вводили первоначально в порошок AlN, а затем готовили соответствующие смеси с SiC. Исходные компоненты

смешивались в соотношениях, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Состав образцов и дисперсность порошков

	Компоненты составов		
	SiC	AlN	Y ₂ O ₃
Весовые % компонент.	75	25	0
	75	22	3
	75	18	7
Дисперсность, мкм	14.22	5.69	7.72

Гранулометрический анализ порошков проводился на лазерном анализаторе частиц Fritsch Analysette 22 (Германия). Диапазон измерения анализатора 80-2000 нм. Использовалась жидкостная ячейка. После установления параметров измерения, проводили их математическую обработку. Для анализа была выбрана теория Франгофера и другие параметры обсчета. Наилучший результат определяли по минимальной величине ошибки заполнения объема. Ниже приведены результаты анализа размера частиц подготовленных для спекания смесей порошков (рисунок 1).

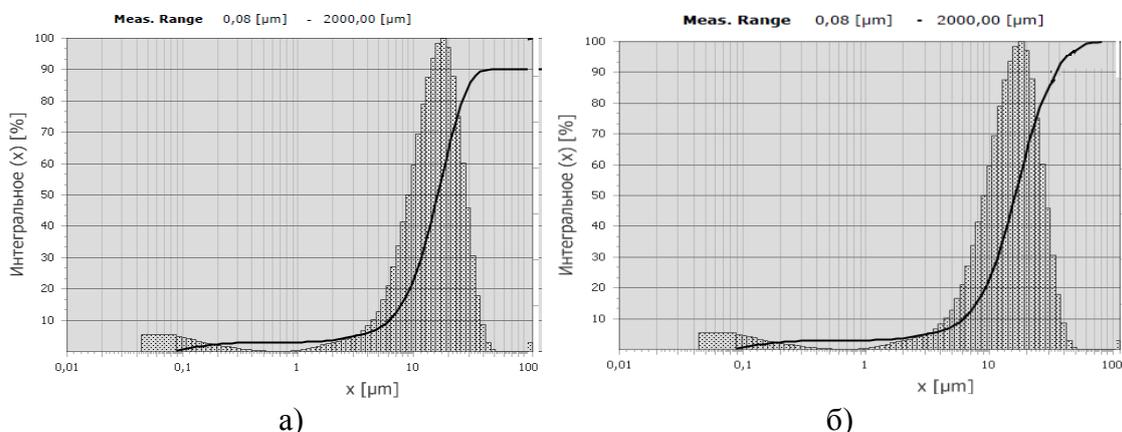


Рисунок 1. Результаты измерений размера частиц с помощью лазерного анализатора: а) состав SiC(75%)-AlN(25%), б) состав SiC(75%)-AlN(18%)-Y₂O₃(7%).

Составы после тщательного смешивания содержат в основном фракцию 8-14 мкм.

Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков и приготовленных составов снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Голландия) с твердотельным детектором PIXcel1D, длина волны рентгеновского излучения $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$; сканирование $w-2\theta$. Готовая проба помещалась в стандартную приставку для вращения. Измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

Формование и спекание смеси порошков путем пропускания через заготовку электрического тока осуществлялось в пресс-формах внутренним диаметром 24 мм, изготовленных из изостатического графита И-3 (площадь 4.52 см^2), с использованием дополнительного слоя графитовой бумаги между матрицей и порошковой засыпкой и между графитовыми пуансонами и порошком для предотвращения реакции между порошком и материалом оснастки. Загрузка – 10г. Контроль температуры осуществляли оптическим пирометром. Спекание проводили при приложении постоянного давления к порошку в течение всего времени. Охлаждение образцов проходило свободно в камере.

В качестве основных варьируемых параметров для плазменного искрового спекания были выбраны следующие параметры:

- температура спекания, °С - 1400, 1500, 1600, 1700, 1800;
- давление прессования - 50МПа;
- длительность спекания при рабочей температуре, мин. - 3, 6, 9, 12, 15;
- атмосфера – вакуум (остаточное давление 0.5Па – 0.1Па);

– скорость нагрева до максимальной температуры 100 °С/мин.

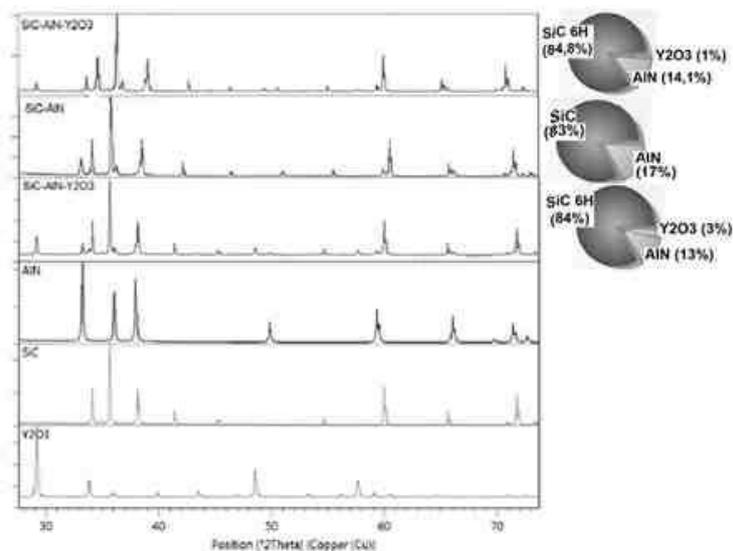


Рис.2 Рентгенограммы исходных компонентов и приготовленных составов.

Используя известные и описанные ранее технологические приемы [5,6], были получены опытные партии образцов керамики различного состава (рисунок 3). Из рисунка 3 наглядно видно, как изменяется цвет, а следовательно, и плотность полученных образцов в зависимости от концентрации исходных компонентов и режимов спекания.

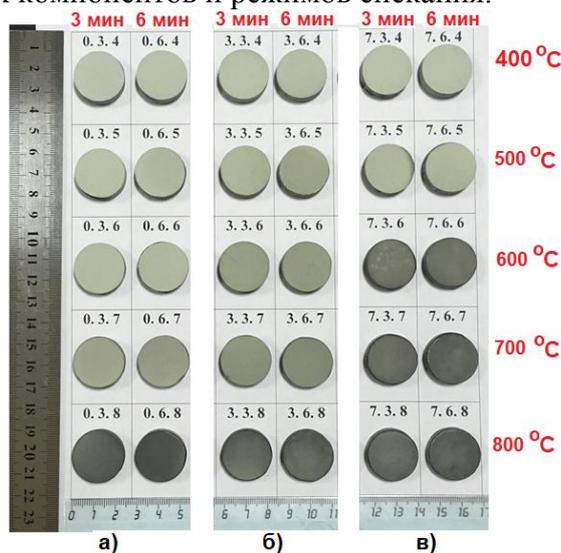


Рис.3 Образцы керамики, полученные методом SPS различного состава при разных режимах спекания: а) SiC(75%)-AlN(25%); б) SiC(75%)-AlN(22%)-Y₂O₃(3%); в) SiC(75%)-AlN(18%)-Y₂O₃(7%).

На рисунке 4 приведены температурные зависимости плотности конечных компактов на основе карбида кремния различного состава, полученных методом SPS спекания. Установлено, что добавление оксида иттрия значительно увеличивает плотность керамики на основе SiC-AlN. SPS-спекание при температуре 1800 °С высокодисперсных смесей SiC и AlN с добавкой оксида иттрия уже при содержании 18 и 22 % AlN обеспечивает достижение относительной плотности 0.95 и 0.98, соответственно, что значительно превышает значения плотности для керамики, полученной горячим прессованием.

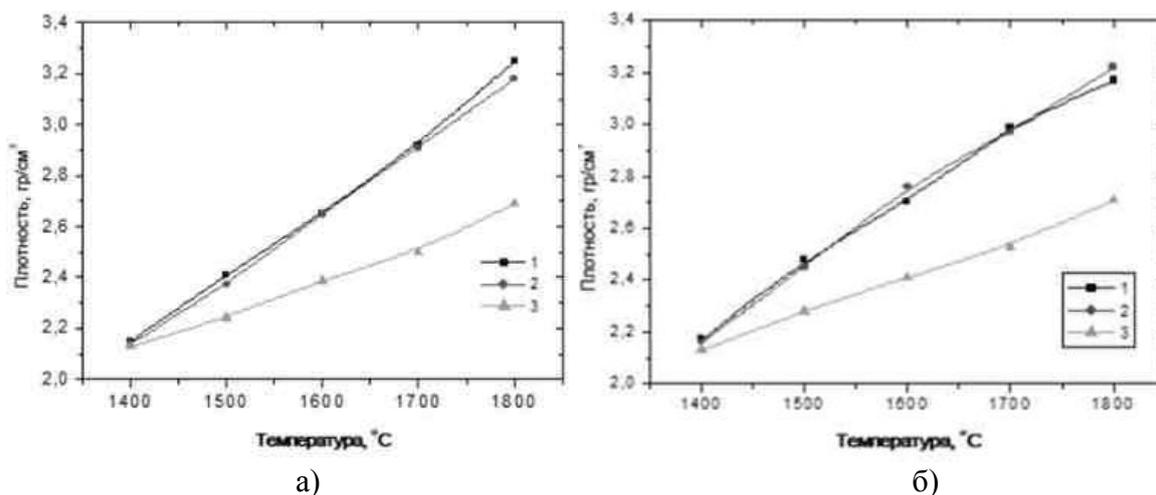


Рис.4 Температурные зависимости плотности образцов керамики различного состава 1– SiC (75%)-AlN(18%)-Y₂O₃(7%), 2– SiC (75%)-AlN(22%)-Y₂O₃(3%), 3– SiC (75%)-AlN(25%): а) время на режиме 3 минуты; б) время на режиме 6 минут .

В ходе эксперимента обнаружено, что при спекании образцов с добавкой 7% оксида иттрия при 1800 °С в пресс-форме наблюдается формирование жидкой фазы, которая заполняет пространство между частицами карбида кремния до образования плотного материала. Это подтверждается представленными на рисунке 5 фотографиями микроструктуры, полученными на автоэмиссионном РЭМ с блоком нанолитографии, Raith150TWO (Германия).

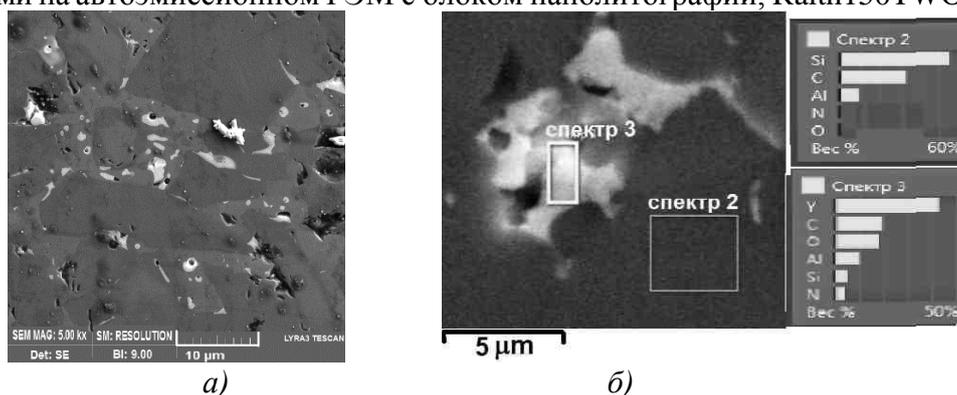


Рис.5 РЭМ изображение структуры (а) и элементный анализ (б) керамики SiC (75%)-AlN(18%)-Y₂O₃(7%), полученной методом SPS.

Увеличение концентрации активирующей добавки приводит к росту испарения оксидов и возрастанию их взаимодействия с карбидом кремния, что уменьшает плотность SiC-материала. При высоком содержании оксидов (≥ 7 % масс.) они заполняют пространство пор, а излишек жидкого расплава выдавливается из спекаемого образца, разъедает защитную графитовую фольгу и взаимодействует с матрицей пуансона. Оксидный расплав прилипает к графитовой форме и разрушает образец.

Таким образом, для керамики SiC-AlN оптимальной является добавка Y₂O₃ - 7 мас.% при температуре спекания 1800 °С. Поэтому, в дальнейшем дополнительно для проведения исследований по влиянию времени выдержки на режиме спекания при максимальной температуре спекания 1800 °С на плотность получаемых образцов керамики, решено снять еще по три точки (9 минут, 12 минут, 15 минут) только для двух составов: 0 % и 3% оксида иттрия. Давление для всех экспериментов составляло 50 МПа, скорость нагрева 100 °С/мин. Результаты исследований для плотности представлены на рисунке 6.

Изучение кинетики спекания (рис.6) показало, что процесс уплотнения керамики SiC-AlN значительно зависит от времени выдержки на режиме, в то время, как для состава SiC(75%)-AlN(22%)-Y₂O₃(3%) плотность образцов меняется незначительно.

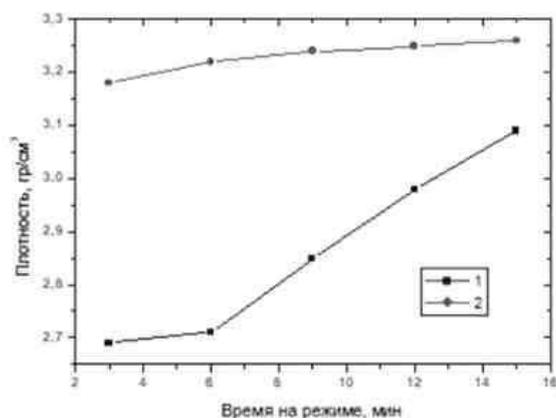


Рис.6 Зависимость плотности образцов керамики от времени спекания на режиме при $T=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$: 1– SiC (75%)-AlN(25%). 2– SiC (75%)-AlN(22%)- Y_2O_3 (3%).

Установлено, что наибольшее значение плотности $\sim 95.9\%$ от теоретической для состава SiC(75%)-AlN(25%) достигается SPS спеканием при температуре $T=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ за время $t=15$ минут. А при добавлении 3% оксида иттрия при тех же технологических параметрах достигается 100% плотность от теоретической.

Представленные результаты показывают, что спарк – плазменным методом из порошка микронной фракции могут быть получены высокоплотные образцы керамики на основе карбида кремния с совершенной микроструктурой, с высокой (до 100%) плотностью, что открывает перспективы широкого применения метода SPS для экономичного производства высококачественных керамических изделий из карбида кремния заданного состава с прогнозируемыми свойствами.

Результаты исследования полезны для оптимизации процесса изготовления конструкционной и функциональной керамики высокой плотности. С помощью имеющихся данных можно найти оптимальные параметры процесса спекания для получения тех или иных свойств. Зависимости, представленные в работе, помогут оценить влияние параметров плазменно-искрового спекания на структуру и свойства получаемых керамических материалов. Исследования этих перспективных результатов продолжаются, и ведутся эксперименты с более мелкодисперсным сырьем.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении экспериментов, внс института физики ДНЦ РАН А.К.Ахмедову и, внс НИЯУ МИФИ Д.П.Шорникову.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Omori, M. & Takei, H. J Mater Sci (1988) 23: 3744.
2. Eom, JH., Seo, YK., Kim, YW. et al. Met. Mater. Int. (2015) 21: 525.
3. Kim, Yong-Hyeon & Kim, Young-Wook & Lim, kwang-young & Lee, Seoung-Jae. (2018). Mechanical and thermal properties of silicon carbide ceramics with yttria–scandia–magnesia. Journal of the European Ceramic Society.
4. Кардашова Г.Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 /Кардашова Гюльнара Дарвиновна. Махачкала, 2004. 159 с.
5. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems and applications. //In: Handbook of Advanced Ceramics. Chapter 11.2.3. 2013. P. 1149–1177.
6. Билалов Б.А., Кардашова Г.Д., Магомедова Е.К., Ахмедов Р.Р. Особенности технологии формирования керамики на основе карбида кремния методом электроимпульсного спекания. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения, 2010, т. 10. № 1-2. С. 176-178.

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ
СПЛАВОВ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-МАГНИЙ
PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF DISPERSE-STRENGTHENED ALLOYS OF
THE ALUMINUM-MAGNESIUM SYSTEM**

Кахидзе Н.И., Хрусталёв А.П., Ворожцов А.Б.
Kakhidze N.I., Khrustalyov A.P., Vorozhtsov A.B.

*Российская Федерация, Национальный исследовательский Томский государственный
университет, Nick200069@yandex.ru*

Технический прогресс ставит перед производителями компонентов летательных устройств, наземного транспорта и космических аппаратов всё новые задачи по поиску материалов, которые будут удовлетворять более жёстким условиям эксплуатации, но в то же время достаточно экономичными. Зачастую каждая задача требует от материала конкретных свойств, и для удовлетворения этого наилучшим образом подходят композиционные материалы, которые могут обладать оригинальным набором свойств. При создании металлокомпозитов в качестве матрицы выгодно применять алюминиевые сплавы ввиду очевидных сравнительных преимуществ: хорошие литейные свойства, высокая коррозионная стойкость, низкая стоимость, и др.[1-3].

В качестве матрицы для композиционного материала был использован алюминиево-магниевый сплав марки АМг5 (Al (91,9 - 94,68 %), Mg (4,8 - 5,8 %), Mn (0,5 - 0,8 %)). В качестве упрочняющих частиц были использованы два вида нанопорошков: наноалмаз, полученный методом детонационного синтеза [4] и наноразмерный оксид алюминия Al₂O₃, полученный методом электрического взрыва проводника [5]. Для получения композиционных материалов применялась технология литья в кокиль, с ультразвуковой дегазацией расплава. Для улучшения смачиваемости наночастиц их вводили в составе лигатур, полученных методом ударно-волнового компактирования [6]. Содержание наночастиц в полученных композиционных материалах составило 0.1 и 0.25 масс.% для каждого вида наночастиц. Для расчёта среднего размера зерна полученных дисперсно-упрочнённых сплавов использовался метод случайных секущих. Твёрдость полученных сплавов определялась по методу Бринелля с нагрузкой 250 кг с использованием сферического индентора диаметром 5 мм. Микротвёрдость определялась по методу Виккерса с нагрузкой на алмазный индентор 50 г.

Согласно полученным данным, средний размер зерна сплавов, содержащих наноразмерный алмаз, уменьшился с 205 до 186 мкм при введении 0.25 масс.% частиц (табл. 1). Размер зерна композитов, упрочнённых 0.25 масс.% наночастиц оксида алюминия уменьшился с 205 до 165 мкм. Следует отметить, что при введении 0.1 масс.% наночастиц алмаза и оксида алюминия средний размер зерна составил 225 и 243 мкм соответственно, из чего можно сделать вывод, что концентрация частиц в 0.1 масс.% не создаёт достаточное количество центров кристаллизации при охлаждении расплава. Введение наночастиц алмаза и наночастиц оксида алюминия не привело к значительному увеличению показателей твёрдости и микротвёрдости.

Таблица 1. Характеристики полученных сплавов

	Средний размер зерна (мкм)	Твёрдость (НВ)	Микротвёрдость (НВ)
АМг5	205	58	69
АМг5 + 0.1 % С	225	53	51
АМг5 + 0.25 % С	186	60	66
АМг5 + 0.1 % Al ₂ O ₃	243	55	63
АМг5 + 0.25 % Al ₂ O ₃	165	62	65

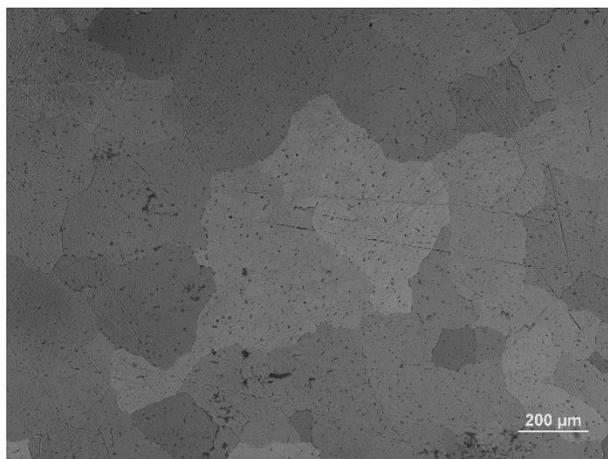


Рис.1 Микроструктура АМг + 0.1 Al₂O₃.

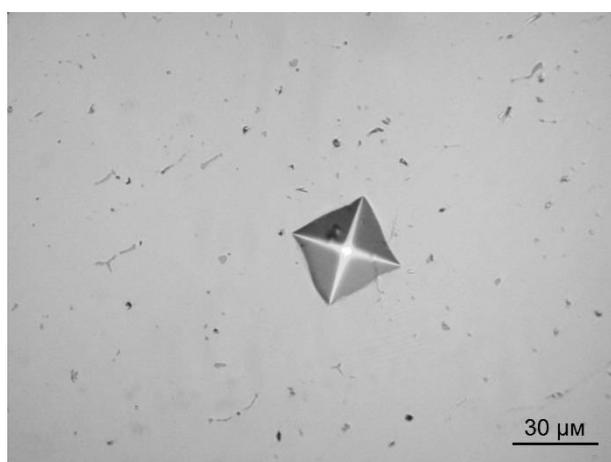


Рис.2 Оптическое изображение поверхности сплава АМг + 0.1 С после измерения твёрдости методом Виккерса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 11.10533.2018/11.12.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

7. Хрусталеv А.П., Ворожцов С.А., Жуков И.А., Промахов В.В., Даммер В.Х., Ворожцов А.Б. Структура и механические свойства композиционных материалов на основе магния, упрочненных наночастицами нитрида алюминия // Известия высших учебных заведений. физика . 2016. №12.
8. Фридляндер И.Н. Современные алюминиевые, магниевые сплавы и композиционные материалы на их основе // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. №7.
9. Kaftelen H, Öveçođlu ML Microstructural characterization and wear properties of ultra-dispersed nanodiamond (UDD) reinforced Al matrix composites fabricated by ball-milling and sintering // Journal of Composite Materials. 2011.
10. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии . 2007. №4.
11. Назаренко О.Б. Управление процессом синтеза оксидов алюминия при электрическом взрыве проводников // Огнеупоры и техническая керамика 2006. №7.
12. Ворожцов С.А., Кудряшова О.Б., Лернер М.И., Ворожцов А.Б., Хрусталёv А.П, Первиков А.В. Консолидация биметаллических наноразмерных частиц и формирование нанокompозитов в зависимости от условий ударно-волнового компактирования // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. №7.

КОМПОЗИТ С САПФИРОВЫМИ ВОЛОКНАМИ И СЛОИСТОЙ МАТРИЦЕЙ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

COMPOSITE WITH SAPPHIRE FIBERS AND LAYERED MATRIX BASED ON NIOBIUM

Кийко В.М.¹, Коржов В.П.¹, Курлов В.Н.¹, Хвостунков К.А.²

Kiiko V.M., Korzhov V.P., Kurlov V.N., Khvostunkov K.A.

¹Россия, Институт физики твердого тела РАН, kiiko@issp.ac.ru

²Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, khvostunkov@gmail.com

Разработка предлагаемого композита нацелена на получение конструкционного материала, эксплуатируемого в широком диапазоне температур. Обеспечение в известном смысле противоречивых требований высокой прочности и приемлемой трещиностойкости достигается соединением предварительных разработок слоистого композита на основе сплавов ниобия с включениями интерметаллидов ниобий-алюминия в качестве матрицы и высокопрочных монокристаллических волокон сапфира, – примеры результатов см. на рис. 1.

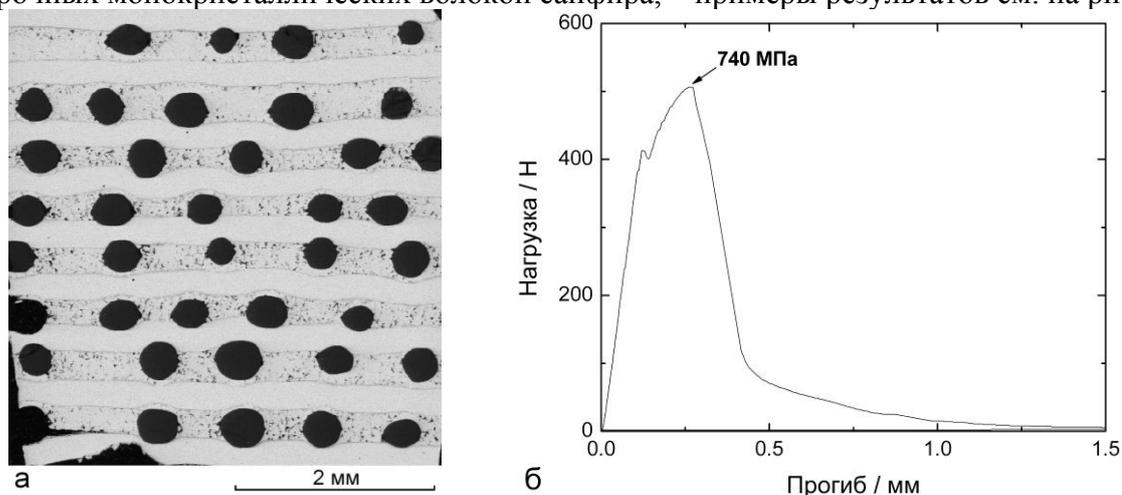


Рис.1 Поперечное сечение композитного образца (черного цвета – волокна) с объемной долей волокон 18% (а); (б) - зависимости прогиба образца от нагрузки в процессе испытаний на прочность при трехточечном изгибе, прочность образца указана в поле графика, эффективная поверхностная энергия материала образца при разрушении $49 \cdot 10^3$ Дж/м².

Сапфировые волокна получены выращиванием их из расплава оксида алюминия по модифицированному методу Степанова, а композит – методом горячего прессования.

Работа выполнена в рамках госзадания ИФТТ РАН при частичном финансировании РФФИ (проект 17-08-01739 а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кийко В.М., Стрюков Д.О, Коржов В.П., Курлов В.Н., Прочность монокристаллических волокон сапфира, полученных методом Степанова // XXIII Петербургские чтения по проблемам прочности, 2018 г, Санкт-Петербург, Сборник материалов, С. 17.
2. Korzhov V.P, Kiiko V.M, Some heat-resistant properties of composite structures and coatings based on refractory metals and alloys of solid-phase preparation // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods, and Technologies, 2018, № 12, P. 343–365.

ОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА С КВАЗИПЛАСТИЧЕСКИМИ КОМПОНЕНТАМИ И КОМПОЗИТЫ С ХРУПКИМИ МАТРИЦАМИ НА ИХ ОСНОВЕ
OXIDE COMPOSITE FIBERS WITH QUASIPLASTIC COMPONENTS AND COMPOSITES WITH BRITTLE MATRIXES ON THEIR BASIS

Кийко В.М.

Kiiko V.M.

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

Рост требований к повышению температурных потолков жаропрочных конструкционных материалов приводит к необходимости включения в их состав соединений, обычно ранее не используемых. Во многих случаях эти соединения являются хрупкими. Разработка композитных структур, позволяющих обеспечить приемлемую трещиностойкость материалов, не содержащих пластичные компоненты, является предметом настоящей работы.

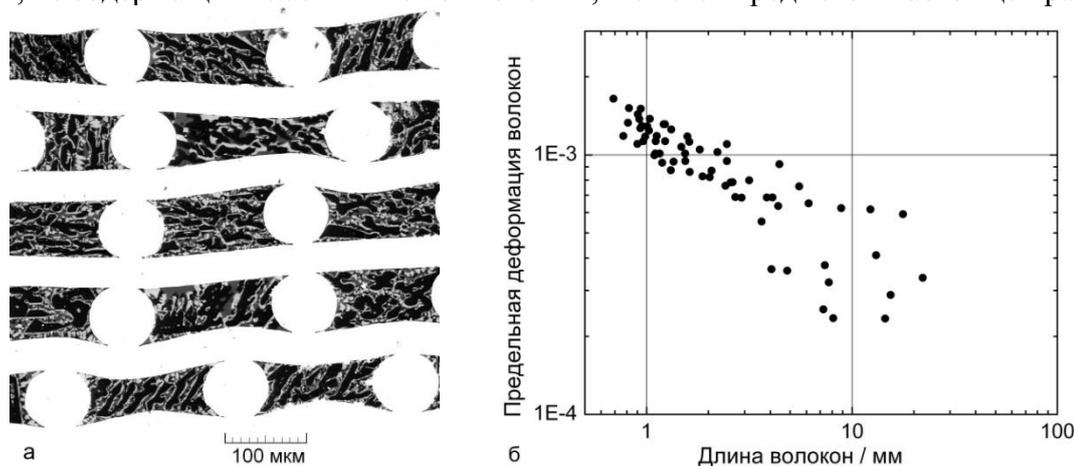


Рис.1 Поперечное сечение волокнистого композита с композитными волокнами, полученными из исходных оксидов алюминия, кальция и иттрия: черные области – оксид алюминия, серые – кальций содержащие оксиды, светло-серые – иттрий содержащие оксиды; волокна находятся в хрупкой матрице из рекристаллизованного молибдена (белого цвета) – (а); (б) – зависимость предельных деформаций отдельных волокон от длины.

Использовано наличие слабых плоскостей в кристаллических структурах гексаалюминатов кальция, бария и лантана, которые могут служить эффективными тормозами трещин при разрушении композитных материалов. Включение таких соединений в состав оксидных волокон, получаемых на основе различных смесей оксидов алюминия, иттрия, кальция, бария и лантана, позволило создать нехрупкие волокнистые композитные материалы из хрупких компонентов. Один из примеров такого материала показан на рис. 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-01136 а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Cook J., Gordon J.E., A mechanism for the control of crack propagation in all-brittle systems // Proceedings of the Royal Society A, 1964, V. 282, Iss. 8, P. 508–520.
2. Cinibulk M.K., Hexaluminates as a cleavable fiber-matrix interphase: synthesis, texture development, and phase compatibility // J. European Ceramic Society, 2000, V. 20, P. 569–582.

ИЗУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И КИНЕТИКИ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

STUDY OF ACTIVATION ENERGY AND SINTERING KINETICS OF CERAMICS BASED ON SILICON CARBIDE

Ким К.А.¹, Лысенков А.С.¹, Титов Д.Д.¹, Каргин Ю.Ф.¹, Фролова М.Г.¹, Перевислов С.Н.²
Kim K.A., Lysenkov A.S., Titov D.D., Kargin Yu.F., Frolova M.G., Perevislov S.N.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, email:
const552@gmail.com

² Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Изучение кинетики спекания и коэффициента термического расширения (КТР) керамики являются необходимыми видами исследования и позволяют получать керамические материалы с заданными параметрами. Дилатометрия позволяет с точностью определять точки начала спекания и усадки, благодаря чему возможно определение необходимого режима обжига [1].

Для исследования энергии активации спекания карбида кремния был выбран порошок карбида кремния М5 «Волжский абразивный завод» с содержанием YAG 9 мас. %, фотографии микроструктуры порошка представлены в рисунке 3.7. Порошки формовали в металлической пресс-форме с радиусом отверстия 5 мм, высота образцов ~ 4 мм. Далее для дилатометрии были отобраны те образцы, плотность которых была сравнима друг с другом. Работа с дилатометром проводилась следующим образом: образец помещался на керамическую подложку и прижимался графитовым стержнем-толкателем, затем внутренний контур дилатометра вакуумировали и наполняли аргоном. Эксперимент проводили с разной скоростью нагревания: 5, 10, 20 °С/мин. Влияние скорости нагревания на скорость усадки и процесс спекания керамики представлено на рисунке 1 (а,б).

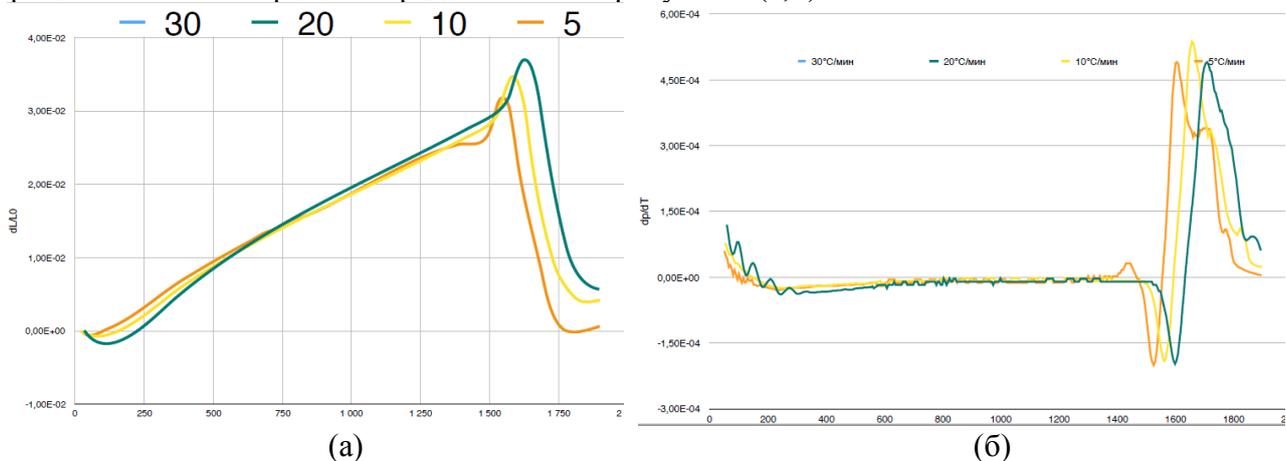


Рис 1. Влияние скорости нагревания на: а – процесс спекания SiC, б – скорость усадки.

Энергию активации Q_1 , кажущуюся энергию активации Q_2 и порядок механизма спекания n оценивали по формулам 1, 2, 3.

$$\ln \left[TC \frac{d\rho}{dT} \right] = -\frac{Q}{RT} + \ln [f(\rho)] + \ln \left[\frac{K\gamma\Omega D_0}{k_B} \right] - p \ln a, \quad (1)$$

$$\frac{d \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)}{dT} = \ln \left(\frac{K\gamma\Omega D_0 R}{k_B a^p C Q} \right)^n \exp \left(\frac{nQ}{RT^{2-n}} \right) \exp \left(-\frac{nQ}{RT} \right) \quad (2)$$

$$n = \frac{nQ}{Q} = \frac{S_2}{S_1}. \quad (3)$$

Для каждой скорости нагревания определяли значения t и $(dt/dt) = C$ при схожей плотности образцов. На рисунке 2 приведены зависимости $\ln[TC(dp/dT)]$ от $1/T$.

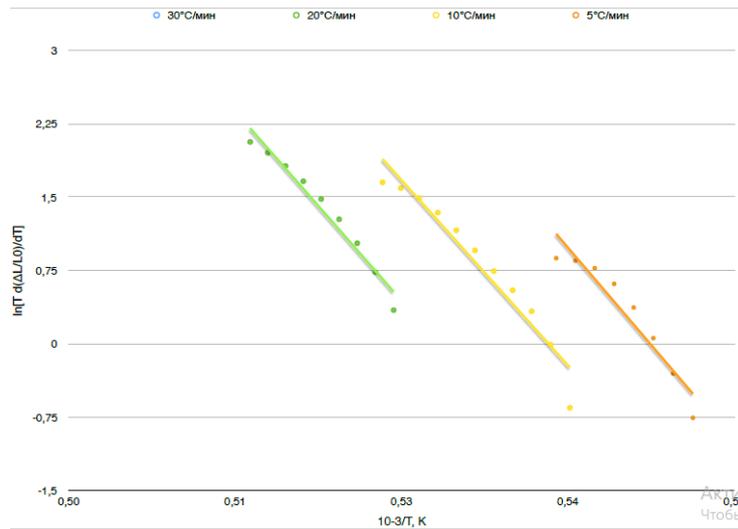


Рис 2. График $\ln[Td(\Delta L/L0)/dT] - 1/T$ для SiC при разных скоростях нагревания.

Значения энергии активации Q процесса спекания определяли по тангенсу угла наклона каждой линии (рисунок 2), данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний

	S_1	S_2	n	Q_1	Станд. отклонение	Q_2	Станд. отклонение
Пик	-64,594	-155,12	2,40	537	43	1290	32

В соответствии с моделью спекания двух сферических частиц значения параметра $n = 0.31 - 0.33$ соответствуют зернограничной диффузии, $0.40 - 0.50$ – объемной диффузии только от границы зерен и более 0.53 – объемной диффузии от границы зерен и поверхностей сфер [1-2]. Значение порядка механизма спекания n составило 2,40, что свидетельствует об объемной диффузии от границ зерен и поверхности частиц.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Титов Д. Д., Каргин Ю. Ф., Лысенков А. С. Определение энергии активации механизма спекания дисилицида молибдена // Неорганические материалы. – 2018 №11. – С. 1-6.
2. Johnson D. L., Cutler I. B. Diffusion sintering: I, initial stage sintering models and their application to shrinkage of powder compacts // Journal of the American Ceramic Society. – 1963. – Т. 46. – №. 11. – С. 541-545.

ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА COCRFEMNNI В ХОДЕ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА

MICROSTRUCTURE EVOLUTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF A COCRFEMNNI HIGH-ENTROPY ALLOY DURING DEFORMATION AND ANNEALING

Климова М.В., Степанов Н.Д., Шайсултанов Д.Г., Жеребцов С.В., Салищев Г.А.

Klimova M.V., Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Zherebtsov S.V., Salishchev, G.A.

Россия, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», klimova_mv@bsu.edu.ru

Введение. Концепция высокоэнтروпийных сплавов (ВЭСов), основанная на создании многокомпонентных систем с отсутствующим основным элементом, была впервые представлена в 2004 году в работе [1]. Было предложено называть высокоэнтропийными сплавы, состоящие из 5 или более основных компонентов в близких к эквиатомным пропорциях или с содержанием каждого элемента от 5 до 35 ат.%. Из представленных

литературных данных следует, что высокоэнтропийные сплавы на основе системы Co-Cr-Fe-Ni-Mn с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой могут рассматриваться как перспективные материалы, сочетающие высокую прочность с пластичностью, и кроме того, обладающие высокой вязкостью разрушения и ударной вязкостью [2]. Например, эквиатомный сплав CoCrFeMnNi [3], имеющий однофазную ГЦК структуру твердого раствора замещения, демонстрирует привлекательные механические свойства: пластичность составляет 70-80% [4], а вязкость разрушения является одной из наиболее высоких среди металлических материалов – $200 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [5]. Основным недостатком данного сплава является низкий (менее 200 МПа) предел текучести при комнатной температуре, который может быть существенно повышен вследствие измельчения микроструктуры в ходе пластической деформации.

Материалы и методики. Материалом исследования является эквиатомный высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi. Сплав был получен методом электродуговой плавки и литьем в водоохлаждаемую медную изложницу. Для обеспечения химической однородности, слиток переплавляли не менее 5 раз. Затем сплав подвергался гомогенизационному отжигу при температуре 1000°C в течение 24 ч. Далее сплав был подвергнут однонаправленной плоской прокатке при комнатной температуре. Образцы с исходными размерами $20\times 10\times 5 \text{ мм}^3$ были продеформированы в несколько проходов с фиксированной скоростью вращения валков 30 мм/с, где степень обжатия за проход составляла 4-6% от толщины образца. Были получены следующие степени деформации: 20%, 40%, 60%, 80%. После максимальной степени прокатки 80% были проведены рекристаллизационные отжиги в интервале температур $500\text{-}900^\circ\text{C}$ в течение 1 часа с последующим охлаждением на воздухе.

Для исследования микроструктуры сплава использовались просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM2100 и сканирующий электронный микроскоп Nova NanoSEM450. Подготовка образцов для сканирующей микроскопии осуществлялась методом механической шлифовки и полировки на станках LaboPol-5с использованием различных абразивных средств. Для приготовления фольг для просвечивающей электронной микроскопии после механической полировки использовали электролитическую полировку на станке TenuPol-5 при комнатной температуре с использованием электролита, состоящего из 10% -ной хлорной кислоты и 90% -ной уксусной кислоты при напряжении 20 В. Механические свойства сплавов определялись в ходе испытаний на растяжение с помощью испытательной машины Instron 5882 при комнатной температуре с начальной скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} . Использовались плоские образцы с размерами рабочей части $6\times 3\times 1 \text{ мм}^3$.

Результаты и обсуждение. В исходном состоянии сплав имеет однофазную ГЦК микроструктуру со средним размером зерен 200 мкм. Эволюция микроструктуры ВЭСа в ходе прокатки при комнатной температуре представлена на рисунке 1. На начальных этапах прокатки при комнатной температуре эволюция микроструктуры в большей степени связана с образованием дислокационных скоплений и формированием субструктуры внутри исходных зерен (рис. 1а). Увеличение степени деформации ведет к активации механического двойникования – образованию двойников шириной $\sim 20\text{-}50 \text{ нм}$, принадлежащих к семейству $\{111\} \langle 112 \rangle$ и повышению плотности дислокаций в междвойниковом пространстве (рис. 1б). Стоит отметить, что образование деформированных двойников в данном сплаве связано с низким значением ЭДУ, которое для данного состава при комнатной температуре оказалось равным $\sim 20 \text{ мДж/м}^2$. Результатом дальнейшей деформации (60-80%) является увеличение плотности двойников, уменьшение расстояния между ними и образование полос сдвига (рис. 1 в, г). Полосы сдвига возникают в виде полос локализованной деформации, перерезающих образованные на предыдущих стадиях двойники деформации под углом $\sim 30^\circ$. После максимальной деформации при комнатной температуре ВЭС имеет преимущественно пластинчатую структуру, состоящую из двойникованных областей размерами $\sim 70 \text{ нм}$, ориентированную вдоль направления прокатки.

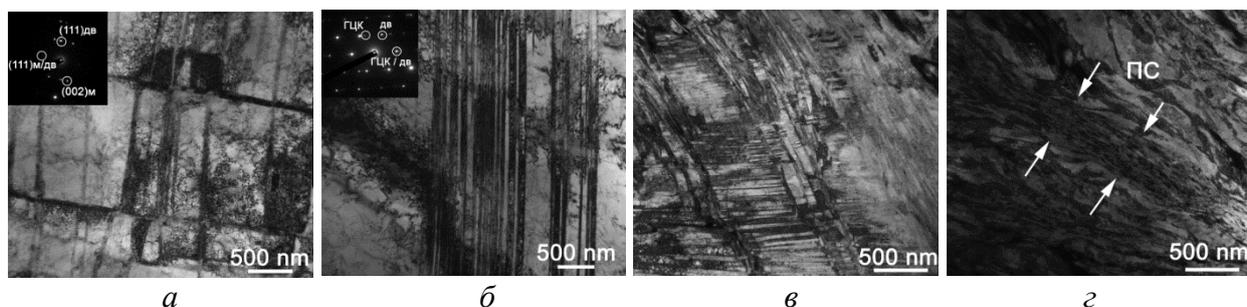


Рис.1 Эволюция микроструктуры сплава $CoCrFeMnNi$ в ходе прокатки при комнатной температуре до степеней: $\varepsilon=20\%$ (а); $\varepsilon=40\%$ (б); $\varepsilon=60\%$ (в); $\varepsilon=80\%$ (г).

После максимальной деформации прокаткой был проведен рекристаллизационный отжиг сплава в интервале температур 500-900°C. Отжиг при температуре 500°C не приводит к каким-либо значительным изменениям в структуре деформированной ГЦК-матрицы. После отжига при 600°C развивается частичная рекристаллизация ГЦК-фазы, сохраняется обширные области с деформированной микроструктурой (рис. 2 а), доля которых составляет 0,35. При более высоких температурах отжига (рис. 2 б-г) происходит развитие типичной ГЦК рекристаллизованной структуры с многочисленными двойниками отжига. Размер рекристаллизованных зерен непрерывно увеличивается от ~1,3 до 3,6 мкм при увеличении температуры отжига от 600 до 800°C, и затем до ~17 мкм при 900°C. Стоит отметить, что отжиг сильнодеформированного ВЭСа ведет к выделению частиц второй фазы при температурах 500-800°C, тогда как при температуре 900°C сплав остается однофазным (рис. 2г).

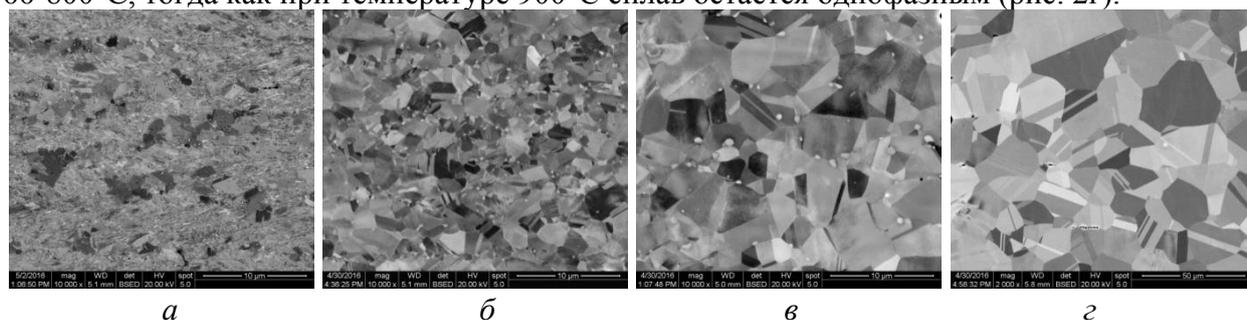


Рис.2 Структура прокатанного на 80% при комнатной температуре сплава $CoCrFeMnNi$ после отжига при температурах: 600°C (а), 700°C (б), 800°C (в), 900°C(г).

Для идентификации вторых фаз и определения химического состава были проведены исследования с помощью ПЭМ. Установлено, что полдеформационный отжиг приводит к выделению частиц двух типов: мелких сферических частиц с ОЦК решеткой и более крупных частиц σ фазы с тетрагональной решеткой, имеющих неправильную прямоугольную форму. Оба типа частиц обогащены хромом: ~37% и ~43% Cr для ОЦК и сигма частиц, соответственно. ОЦК частицы распределены довольно однородно в объеме, тогда как частицы сигма фазы располагаются преимущественно на границах зерен и в тройных стыках. Установлено, что после отжига при температуре 500°C в полосах сдвига отмечается формирование наноразмерных частиц, имеющих ОЦК решетку. Выделение обоих типов частиц наблюдается при 600°C и 700°C. Увеличение температуры отжига до 800°C обеспечивает полное растворение ОЦК частиц, и значительное уменьшение доли частиц сигма фазы. На рисунке 3 представлена типовая ПЭМ микроструктура прокатанного сплава $CoCrFeMnNi$ после отжига, а в таблице 1 - параметры частиц вторых фаз.

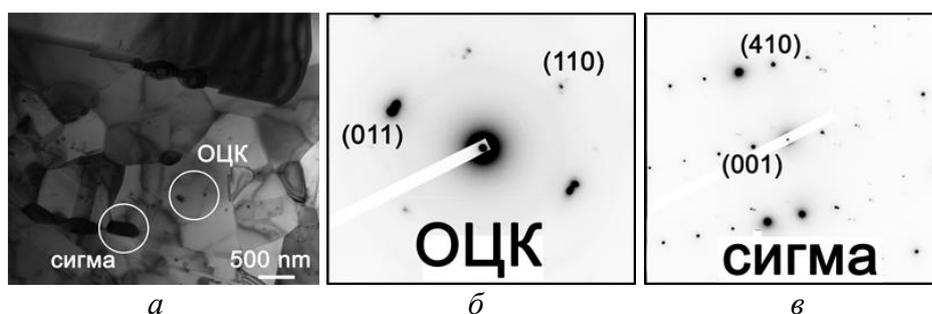


Рис.3 Микроструктура сплава $CoCrFeMnNi$ после прокатки на 80% и отжига при температуре $700^{\circ}C$ (а), дифрактограммы с частиц: с ОЦК решеткой (б) и сигма фазы (в).

ОЦК частицы существуют в интервале температур $500-700^{\circ}C$; частицы сигма фазы - при температурах $600-800^{\circ}C$. С увеличением температуры отжига наблюдается сначала повышение объемной доли, а затем растворение, тогда как размер частиц увеличивается линейно (таблица 1). Нелинейная зависимость доли частиц от температуры отжига, скорее всего, вызвана сложной взаимосвязью между кинетическими (диффузионная активность увеличивается с температурой) и термодинамическими (равновесная доля частиц второй фазы обычно уменьшается с температурой) факторами.

Таблица 1. Параметры частиц вторых фаз в сплаве $CoCrFeMnNi$ после отжига

Температура отжига, $^{\circ}C$		500	600	700	800
ОЦК частицы	Доля, %	$0,8 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,02$	-
	Размер, нм	35 ± 15	70 ± 30	75 ± 15	-
σ частицы	Доля, %	-	$2,1 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,5$	$0,2 \pm 0,1$
	Размер, нм	-	220 ± 110	310 ± 130	420 ± 135

Испытания на растяжение (таблица 2) показывают, что сплав $CoCrFeMnNi$ в исходном состоянии обладает низкими пределами текучести и прочности, равными 140 МПа и 440 МПа, соответственно, при относительном удлинении до разрушения в 70%. Прокатка на максимальную степень деформации 80% приводит к существенному упрочнению сплава и падению пластичности. Пределы текучести и прочности образцов увеличиваются до 1120 МПа и 1175 МПа, соответственно. Показано, что отжиг при $500^{\circ}C$ и $600^{\circ}C$ приводит к значительному увеличению прочности (пределы прочности составляют 1410 МПа и 1260 МПа, соответственно) по сравнению с прокатанным состоянием. Отжиг при более высоких температурах $700-900^{\circ}C$ характеризуется уменьшением прочностных характеристик (предел текучести снижается с 585 до 270 МПа) и значительным повышением пластичности в интервале 43-60%. Очевидно, что к резкому повышению прочности в ходе отжига при низких ($500-600^{\circ}C$) температурах приводит выделение частиц вторых фаз.

Таблица 2. Механические свойства сплава $CoCrFeMnNi$

Состояние	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Исходное состояние	440	140	70
Прокатка на 80%	1175	1120	14
Отжиг $500^{\circ}C$	1410	1290	4
Отжиг $600^{\circ}C$	1260	1135	7
Отжиг $700^{\circ}C$	815	585	43
Отжиг $800^{\circ}C$	740	430	53
Отжиг $900^{\circ}C$	630	270	61

Выводы. 1. Эволюция микроструктуры в ВЭСе $CoCrFeMnNi$ в процессе деформации при комнатной температуре связана с единичным двойникованием и развитием дислокационного скольжения, интенсивным деформационным двойникованием и формированием полос сдвига.

2. Прокатка эквиатомного сплава $CoCrFeMnNi$ до степени деформации 80% при комнатной температуре ведет к увеличению предела текучести со 140 МПа в исходном

состоянии до 1120 МПа, что обеспечивается измельчением структуры в результате деформационного двойникования и высокой плотностью дислокаций.

3. Последеформационный отжиг ВЭСa CoCrFeMnNi в интервале температур 500-800°C приводит к выделению частиц вторых фаз, обогащенных Cr: частиц с ОЦК решеткой в интервале температур 500-700°C и частиц сигма фазы при температурах 600-800°C. Размеры рекристаллизованных зерен и частиц вторых фаз увеличиваются с повышением температуры отжига, тогда как доля частиц демонстрирует немонотонную зависимость.

4. Отжиг при 500°C и 600°C приводит к значительному увеличению прочности (пределы прочности составляют 1410 МПа и 1260 МПа, соответственно) по сравнению с прокатанным состоянием (1175 МПа). Отжиг при более высоких температурах 700-900°C характеризуется уменьшением прочностных характеристик и значительным повышением пластичности в интервале 43-60%.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Yeh J.W. et al, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes//Advanced Engineering Materials, 2004. Vol. 6, № 5. P. 299–303.
2. Miracle D.B., Senkov O.N., A critical review of high entropy alloys and related concepts//Acta Materialia, 2017, Vol. 122. P. 448–511.
3. Cantor B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys//Material Science Engineering A, 2004, Vol. 375–377, № 1–2. P. 213–218.
4. Gali A., George E.P., Tensile properties of high- and medium-entropy alloys//Intermetallics, 2013, Vol. 39. P. 74–78.
5. Gludovatz B. et al, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications//Science, 2014, Vol. 345, № 6201. P. 1153–1158.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ РОСТА НА КАЧЕСТВО КРИСТАЛЛОВ САПФИРА RESEARCH OF GROWTH PARAMETERS DEPENDENCES INFLUENCE ON SAPPHIRE CRYSTALS QUALITY

Клунникова Ю.В., Анিকেев М.В.

Yu.V. Klunnikova, M.V. Anikeev,

Россия, ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», yvklunnikova@sfnu.ru

Получение кристаллов сапфира высокого структурного качества является важной задачей современной науки и техники. Монокристаллы сапфира находят широкое применение в микроэлектронике, квантовой электронике, оптике [1,2]. Машинное обучение и анализ данных базируется на высоких достижениях в области информационных технологий, математики и статистики и позволяет извлечь важную информацию и исследовать влияние факторов на рост кристаллов сапфира.

Проведен анализ экспериментальных исследований по росту кристаллов сапфира методом Киропулоса. Особенности оборудования для выращивания кристаллов, общее время нагрева, степень перегрева, время затравки, скорость кристаллизации, выходная мощность нагревателя, скорость снижения мощности, напряжение и коэффициент его снижения, время роста кристалла, выход действительных кристаллов (трещины, блоки, пузыри, остаточные напряжения и т. д.) будут учитываться для прогнозирования качества получаемых кристаллов.

Многие исследования в области прогнозирования дефектов используют методы, которые возникли в области статистики и машинного обучения. Такие методы включают в себя логистическую регрессию, метод опорных векторов (SVM), деревья классификации, нейронные сети, алгоритм Navie Bayes, метод К-ближайших соседей (KNN), алгоритм индукции CN2, алгоритм AdaBoost, алгоритм случайного леса, стохастический градиентный спуск (SGD) [3].

Существуют различные программные продукты (Orange, RapidMiner Studio, Weka, KNIME, Keras, Tensor Flow, Theano), позволяющие автоматизировать применение распространённых методов анализа данных [3]. Для исследовательского анализа и визуализации данных использовалось программное обеспечение для интеллектуального анализа данных Orange. Он предоставляет платформу для выбора эксперимента, прогнозного моделирования и систем рекомендаций и, по сравнению с другим программным обеспечением Data Mining, Orange выделяется удобным графическим интерфейсом для быстрого построения моделей машинного обучения.

Классическая архитектура нейронной сети включает нескольких слоев узлов в ориентированном графе, каждый из которых полностью связан со следующим [4,5]. За исключением входных узлов, каждый узел представляет собой нейрон (или обрабатывающий элемент) с нелинейной функцией активации. Алгоритм обратного распространения – это контролируемый метод обучения, который можно разделить на две фазы: распространение и обновление веса [6]. Две фазы повторяются до тех пор, пока производительность сети не станет достаточно хорошей. В алгоритмах обратного распространения выходные значения сравниваются с правильным ответом для вычисления значения некоторой предопределенной функции ошибки. Затем различными способами ошибка возвращается по сети. Используя эту информацию, алгоритм корректирует вес каждого соединения, чтобы уменьшить значение функции ошибки на некоторое небольшое значение. После повторения этого процесса для достаточно большого количества тренировочных циклов сеть обычно будет сходиться к некоторому состоянию, в котором погрешность вычислений мала. В этом случае можно сказать, что сеть изучила определенную целевую функцию.

Результаты показали, что точность классификации с помощью нейронной сети для дефектов, образованных в результате локального переохлаждения тигля, составила 0,94. Нейронные сети показали наилучший результат по предсказанию дефектов в кристаллах сапфира (блоки, пузыри, трещины и другие). Необходимо расширить набор экспериментальных данных, чтобы уточнить модели, повысить полноту и точность для прогнозирования дефектов.

Данные модели могут быть использованы для получения различных кристаллов для электронных устройств в микро- и нанoeлектронике, а разрабатываемое программное обеспечение будет являться универсальным инструментом для изучения зависимостей влияния параметров роста на качество кристаллов сапфира и может широко применяться для моделирования и прогнозирования дефектов структуры кристалла.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Dobrovinskaya E.R., Lytvynov L.A., Pishchik V.V. Sapphire. Material, Manufacturing, Applications. – New York : Springer, 2009. – 481 p.
2. Малюков С.П., Клунникова Ю.В., Информационная и экспертная система оптимизации производства сапфира // Программные продукты и системы, 2013, № 4. С. 3-8.
3. Rodrigues D., Ruiz R., Riquelme J.S., Harrison R. A study of subgroup discovery approaches for defect prediction // Information and Software Technology, 2013, № 55. P. 1810-1822.
4. Demsar J., Zupan B. Orange data mining fruitful and fun – a historical perspective // Informatica, 2013, № 37, P. 55-60.
5. Massaro A., Maritati V., Galiano A., Birardi V., Pellicani L. ESB platform integrating KNIME data mining tool oriented on Industry 4.0 based on artificial neural network predictive maintenance // International Journal of Artificial Intelligence and Applications, 2018, № 3, P. 1-17.
6. Rumelhart D.E., Hinton G.E., Williams R.J. Learning representations by back-propagating errors // Cognitive modeling, 1988, 5(3), 1.

**СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА МОДИФИКАЦИИ
АНАТАЗ И БРУКИТ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО ИЗДЕЛИЯ ИЗ
РУТИЛА**
**SYNTHESIS OF PHOTOCATALYTIC TITANIUM DIOXIDE MODIFICATION ANATASE AND
BROOKITE ON THE SURFACE OF RUTILE CERAMICS**

Ковалев И.А.¹, Тарасов А.Б.², Шокодзько А.В.¹, Чернявский А.С.¹, Солнцев К.А.^{1,2}
Kovalev I.A., Tarasov A.B., Shokod'ko A.V., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A.

¹*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Россия, 119334 Москва, Ленинский пр., 49*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва,
Ленинские горы, 1, vankovskij@mail.ru*

Аннотация – Подход окислительного конструирования был реализован для создания компактных образцов керамики из рутила. С помощью двухстадийного гидротермального синтеза поверхность керамического изделия из рутила была переведена в фотокаталитические фазы диоксида титана модификации анатаз и брукит. Была оценена фотокаталитическая активность таких иерархических структур.

Abstract – The compact samples of rutile ceramics by approach oxidative construction were produced. Through two hydrothermal syntheses, the surface of a rutile ceramic product was converted into photocatalytic titanium dioxide phases of anatase and brookite modifications. The photocatalytic activity of these hierarchical structures was evaluated.

ВВЕДЕНИЕ. Проблема загрязнения воздуха и воды в крупных городах и промышленных агломерациях с каждым годом приобретает все большую важность. Перспективным способом удаления органических загрязнений является метод фотокаталитического разложения органических загрязнителей в присутствии высокодисперсных полупроводниковых оксидов (TiO₂, ZnO) под действием ультрафиолетового излучения (УФ) [1]. Наиболее эффективное применение фотокаталитических материалов достигается при их использовании в форме высокодисперсных нанопорошков, но выбор высокодисперсных фотокатализаторов требует решения задач по подбору подходящего инертного носителя и разработки методов закрепления катализатора на его поверхности.

Среди методов получения механически прочных носителей с развитой поверхностью из TiO₂, по своим возможностям выделяется подход окислительного конструирования (ОК) [2], который позволяет создавать керамические монолитные изделия сложной формы прямым одностадийным окислением исходных металлических заготовок с сохранением их геометрии.

Особый интерес представляет реакционная способность полученного ОК рутила, его способность вступать в реакцию с образованием фотокаталитически активных соединений и формированием на поверхности оксидной керамики наноструктурируемых покрытий. Таким образом, подход ОК позволяет получать тонкостенные сотовые керамические блоки, монолитные волокнистые керамические фильтры, газопроницаемые пластины и другие структурированные керамические изделия, состоящие из диоксида титана. Но при этом сложно получить керамику с развитой удельной поверхностью, кроме того, в результате окислительного конструирования получается оксид титана модификации рутила, менее активный в УФ, в отличие от анатаза. Решением этой проблемы может быть химическая модификация поверхности полученной рутильной керамики методом гидротермальной обработки (МГТ) [3-4], нарастив фазу анатаза с высокой удельной площадью поверхности.

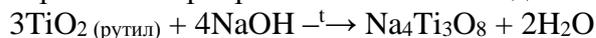
Цель работы – получение фотокаталитически активной керамики изделий на её основе методами химической модификации поверхности рутила с применением подхода окислительного конструирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Керамику на основе рутила синтезировали в результате высокотемпературного окисления титана марки ВТ1-0 на воздухе при 875°C в течение 72 ч [5].

В процессе последовательного двухстадийного гидротермального синтеза на исходной

поверхности рутила образовывались игольчатые кристаллы титанатов натрия, из H^+ -формы которых при ионном обмене формировались наностержни TiO_2 , состоящие из фаз анатаза и брукита.

Наращивание слоя титаната натрия на поверхности рутила проводили посредством гидротермальной обработки образцов в сильнощелочной среде (15 М NaOH) при 200 °С; время обработки варьировалось от 8 часов до 48 часов.



Получение H^+ -формы титаната натрия проводили посредством промывания образца в 2.5 М растворе HCl.

Синтез фаз анатаза и брукита из H^+ -формы проводили посредством гидротермальной обработки в слабокислой среде (0.05 М HNO_3) при 120 °С; время обработки варьировали от 12 часов до 48 часов. По окончании реакции пластинку промывали в дистиллированной воде и высушивали.



Микроструктуру поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Leo Supra 50VP (Германия) (диапазон увеличений $\times 5000 - \times 350000$) при ускоряющем напряжении 3–5 кВ.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с вращающимся медным анодом на излучении CuK_{α} , в интервале углов $10-120^\circ 2\theta$ с шагом $0,02^\circ$. Расшифровка рентгенограмм проводилась в программе WinXPOW с использованием базы данных PDF-2.

Измерение удельной площади поверхности образцов проводили с помощью метода капиллярной конденсации азота при 77 К на приборе Quantachrome Nova 4200e. Полученные изотермы адсорбции-десорбции использовали для оценки величины удельной площади поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ).

Исследование фотокаталитической активности полученных образцов модифицированной рутильной керамики проводили на примере реакции каталитического разложения озона под действием ультрафиолетового излучения ($\lambda=312\text{нм}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. После первой МГТ (более 24 часов в 15 М растворе NaOH) на поверхности образцов рутила образовывался белый налет. На рисунке 1 приведены рентгенограммы материала, выросшего на поверхности рутила после МГТ в щелочи в течение различного времени. После 36 ч МГТ на поверхности образца формировалась фаза титаната натрия $Na_4Ti_3O_8$, при этом дальнейшая гидротермальная обработка существенно не меняла соотношения фаз.

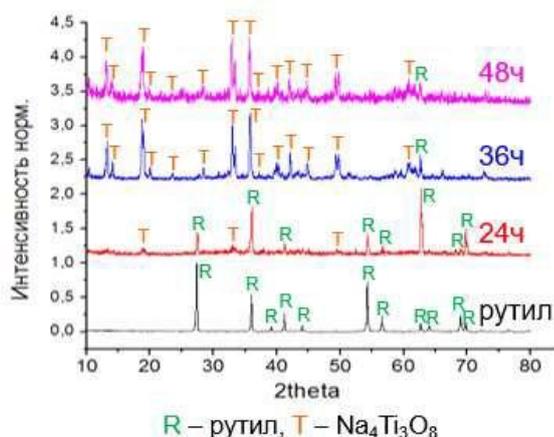


Рис.1 Дифрактограммы образцов после первого гидротермального синтеза и исходного рутила.

На рисунке 2 приведены данные РЭМ пластинки рутила после МГТ в щелочи. На поверхности пластинки после 36 часов формируются игольчатые кристаллы анатаза, преимущественно ориентированные перпендикулярно исходной поверхности рутила.

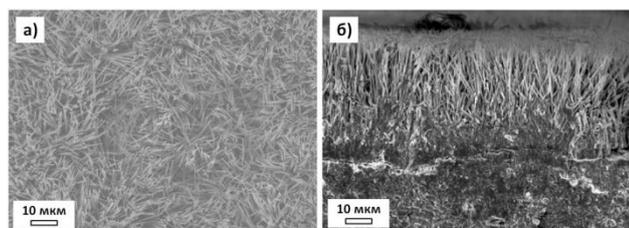


Рис.2 Растровая электронная микроскопия образца рутила после первой гидротермальной обработки в растворе щелочи в течение 36 часов: а) общий вид поверхности; б) вид скола.

На рисунке 3 приведены более контрастные РЭМ изображения поверхности пластинок рутила после МГТ в щелочи в течение различного времени.

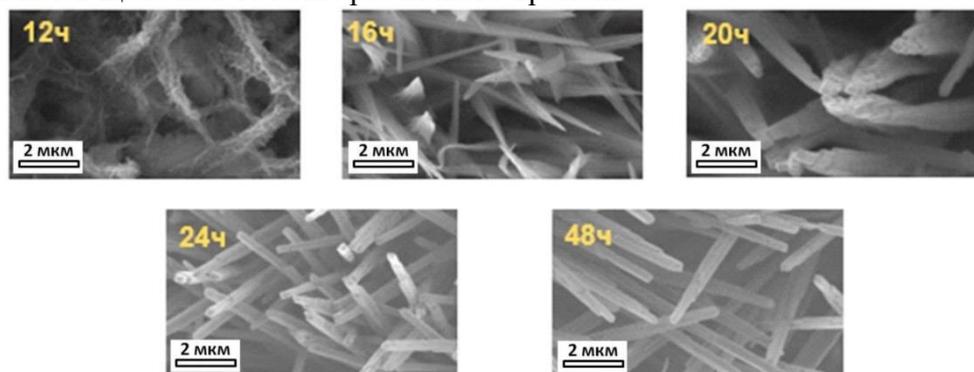


Рис.3 Формирование титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ в процессе гидротермального синтеза в концентрированном растворе NaOH .

На поверхности образцов, полученных за 12 часов МГТ, нарастают отдельные бесформенные нити, которые уже после 16 часов синтеза оформляются в остроконечные стержни. При увеличении времени МГТ до 20 часов морфология формирующихся стержней меняется с остроконечной на преимущественно ориентированную, что более отчетливо наблюдается на образцах, подвергнутых МГТ в течение 24 часов. Принимая во внимание данные РФА, можно сделать вывод, что в процессе МГТ рутильной керамики в течение 24 часов происходит зародышеобразование и ориентированный рост наностержней титаната натрия $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, после чего морфология поверхности практически не меняется.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что формирования на поверхности образцов рутила фазы анатаза достаточно проводить МГТ в течение 24 часов.

Наросшие на рутиле нитевидные кристаллы титаната натрия переводили в протонированную H^+ -форму промыванием в водном растворе HCl . На дифрактограмме (рис. 4) видны рефлексы, соответствующие фазе рутила, и шум, свидетельствующий о том, что в процессе замены ионов натрия на ионы водорода происходит разупорядочение кристаллической решетки титаната натрия и образование рентгеноаморфной H^+ -фазы.

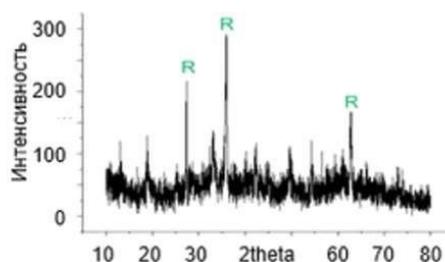


Рис.4 Дифрактограмма образцов после протонирования в водном растворе HCl .

На рисунке 5 приведены дифрактограммы образцов, полученных в результате второй гидротермальной обработки в 0.05M растворе HNO_3 в течение различного времени. Видно, что в результате 24 ч гидротермальной обработки отчетливо различима только фаза рутила, а также присутствует слабый пик в области 26° , который может принадлежать фазам анатаза

или брукита. В тоже время, на дифрактограмме образца, выдержанного в течение 48 часов, помимо рутила, заметно преобладание фаз анатаза и брукита.

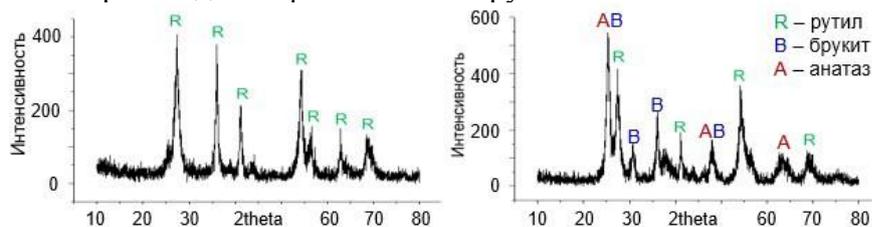


Рис.5 Дифрактограммы образцов после второго гидротермального синтеза, проводимого 24 часа (слева) и 48 часов (справа).

На рисунке 6 приведены данные РЭМ поверхности пластинок рутила после МГТ в 0.05М растворе HNO_3 в течение 24 часов и 48 часов. Видно, что из нитевидных кристаллов (рис. 3), формируемых в процессе первого гидротермального синтеза, в результате второго синтеза в течение 24 часов образуются нитевидные кристаллы прямоугольного сечения. Увеличив время второй МГТ до 48 часов, можно получить не только ограненные кристаллы диоксида титана, но и мелкие сросшиеся нитевидные кристаллы. Принимая во внимание данные РФА, можно сделать вывод, что превращение H^+ -формы титаната натрия, выращенного на керамической пластине рутила, в процессе МГТ происходит медленно и заметное количество фаз анатаза и брукита образуется только после 48 часов.

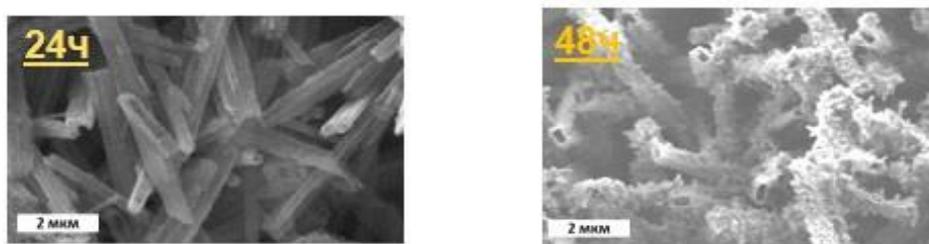


Рис.6 Микроструктура модифицированного слоя анатаза/брукита на пластинах рутила после второго МГТ.

Методом капиллярной конденсации азота при 77 К была измерена удельная площадь поверхности наностержней анатаза и брукита, выращенных на поверхности пластин рутила двумя последовательными МГТ в течение 48 часов.

Расчет удельной площади поверхности полученных наностержней одноточечным и многоточечным методом БЭТ позволил получить хорошо согласующиеся величины $S_{уд}=50 \text{ м}^2/\text{г}$, что намного выше удельной поверхности исходного рутила ($1-3 \text{ м}^2/\text{г}$).

Аналогичным образом исследовалась возможность гидротермальной модификации поверхности высокопористых керамических рутильных керамических структур, полученных окислением металлического титанового войлока.

Как и в случае с двумерными образцами, в результате первой МГТ на поверхности отдельных волокон рутила сформировались игольчатые кристаллы титаната натрия, которые в результате второй МГТ превращались в смесь фаз анатаза и брукита.

Из рисунка 7 следует, что исходный рутил не проявляет фотоактивности в спектре УФ излучения. Модифицированные методом гидротермальной обработки пластины рутила показали фотокаталитическую активность на уровне коммерческих порошков анатаза (Hombikat UV-100, P-25 «Degussa»). Изделия из рутила, полученные в результате окисления титанового войлока, имеют собственную фотоактивность около 9% в реакции разложения O_3 , возрастающую до величины $\sim 78\%$ после модифицирования поверхности МГТ.

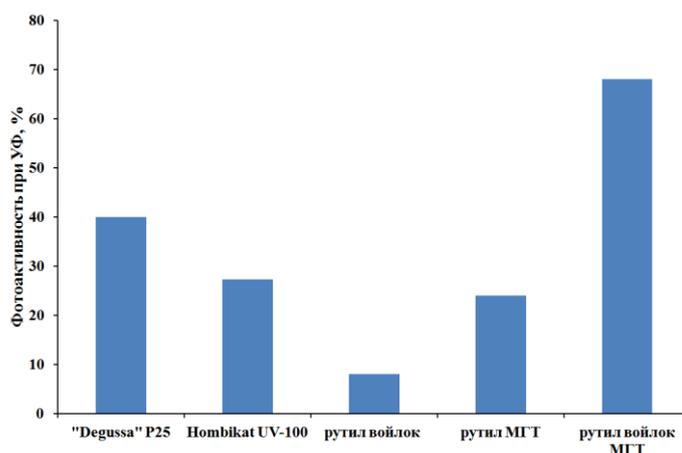


Рис.7 Фотокаталитическая активность модифицированных материалов на основе рутила.

Работа выполнена по государственному заданию №075-00746-19-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ao S.H.; Lee S.C. Indoor air purification by photocatalyst TiO_2 immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner. // Chemical Engineering Science. 2005, 60 (1), 103–109.
2. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. // Доклады Академии Наук, 2001. Т. 378, №4, с. 492–499.
3. Zhu H. Y. et al. Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions //Journal of the American Chemical Society. 2005. Т. 127. № 18. P.6730-6736.
4. Meskin P.E., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. Ultrasonically -assisted hydrothermally synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , NiFe_2O_4 and $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders. // Ultrasonics-Sonochemistry. 2006. №13. P.47-53.
5. Зуфман В.Ю., Ковалев И.А., Огарков А.И., Шевцов С.В., Шокодько А.В., Кочанов Г.П., Пенкина Т.Н., Фомина А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Микроструктура керамики, полученной в процессе высокотемпературного окисления титановой фольги в рамках подхода окислительного конструирования. // Перспективные материалы. 2019. №1, с.65-72.

ВЛИЯНИЕ ИСПАРЯЮЩЕЙСЯ ДОБАВКИ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ EFFECT OF EVAPORATING ADDITIVE ON SINTERING AND PROPERTIES CERAMICS ON MAGNEZIUM ALUMINATE SPINEL

Козловская Е.А., Ксенева Д.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

Kozlovskaya E.A., Kseneva D.S., Senina M.O., Lemeshev D.O.

Россия, РХТУ им. Д.И. Менделеева, kozlovskaya.elen163@gmail.com

В современном мире перспективным направлением развития керамической промышленности является производство прозрачной керамики, применяемой в оборонной промышленности в качестве забрал для шлемов и броневых окон гражданского и военного транспорта. В настоящее время активно применяются технологии получения прозрачной брони на основе алюмомагниевого шпинели (АМШ), которая имеет уникальные сочетания свойств, такие как химическая инертность к действию агрессивных сред, термоустойчивость, низкая плотность, высокие механические показатели, а также превосходные оптические свойства. Устойчивая кубическая структура MgAl_2O_4 обеспечивает светопропускание до 92% в видимой области спектра и изотропность оптических характеристик [1]. Благодаря

вышеперечисленным свойствам, а также доступности сырьевой базы АМШ является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления прозрачной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Одной из важнейших стадий получения керамики из АМШ является синтез порошка прекурсора. Для получения материалов с высокой степенью прозрачности необходимо добиваться совершенства технологического процесса посредством применения специальных методов качественной подготовки шихты, называемых химическими. Наиболее перспективными из них следует считать два метода: соосаждение из водных растворов, поскольку он не требует применения специального оборудования и высоких температур, а также характеризуется относительно коротким временем проведения реакции; метод термического синтеза, который наиболее прост в применении, не требует специального оборудования и является воспроизводимым, ведь на его ход не влияют никакие внешние параметры, будь то атмосферное давление или температура окружающей среды.

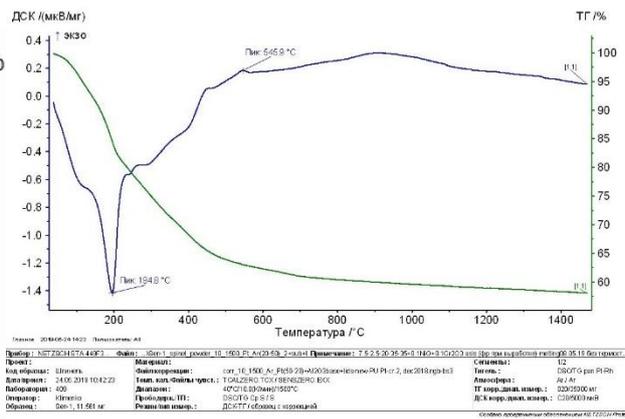
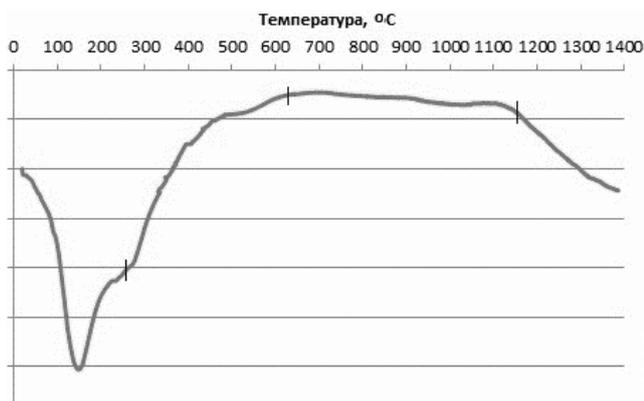
Известно, что обязательным условием создания прозрачной керамики является полное отсутствие пористости в ней. Этому добиваются, применяя дорогостоящие и трудоемкие способы, такие как искровое плазменное спекание (ИПС), горячее прессование (ГП) и горячее изостатическое прессование (ГИП). Но многочисленные исследования, проводившиеся за долгие годы, позволили сделать удивительные открытия, касающиеся улучшения методов спекания изделий из шпинели. Авторы работ [2, 3, 4] исследовали влияние испаряющейся добавки оксида бора на процесс спекания шпинельной керамики методом ГИП и ИПС при температуре 1300 °С. Результаты эксперимента показывают, что введение добавки В₂О₃ в количестве 0,15 мас. % значительно снижает пористость и увеличивает светопропускание материала в видимом спектре до 80% при ГИП и до 70% при ИПС. В дальнейшем, в работе [5] было изучено влияние добавки В₂О₃ в количестве 0-10 мас. % на свойства керамики, полученной спеканием в вакууме при 1700°С. В результате эксперимента было выявлено, что для получения высокого светопропускания и низкой пористости необходимо вводить не более 7 мас. % оксида бора.

Целью настоящего исследования является изучение влияния концентрации испаряющейся добавки на процесс спекания образцов из алюмомагниевого шпинели, прекурсор которой получен методами химического соосаждения и термического синтеза.

Метод обратного химического соосаждения из водных растворов осуществлен посредством распыления насыщенного раствора нитратов магния и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении (в пересчете на оксиды: MgO – 28,33 мас. %, Al₂O₃ – 71,67 мас. %; с учетом потерь при прокаливании) в избыток раствора-осадителя, в качестве которого использован водный раствор аммиака.

Исходными материалами для проведения термического синтеза выступают гидроксид алюминия, полученный из нитрата алюминия методом осаждения, и основной карбонат магния в соотношении 71,67 и 28,33 мас. % соответственно в пересчете на оксиды.

Проведен дифференциально-термический анализ (рис. 1а) и дифференциально-сканирующая калориметрия материалов порошков-прекурсоров (рис. 1б), необходимых для синтеза алюмомагниевого шпинели.



а)

б)

Рис.1 Результаты термического анализа сырьевых материалов.

а) дифференциально-термический анализ порошка-прекурсора после соосаждения

б) дифференциально-сканирующая калориметрия смеси гидроксида алюминия и карбоната магния.

На основании результатов термического анализа выявлена температура окончания кристаллизации шпинели, равная 1150 °С. С целью более полного прохождения процесса шпинелеобразования для синтеза выбрана температура 1200 °С.

Для создания более плотной прозрачной керамики в качестве добавки выбран V_2O_5 , в диапазоне концентраций от 5,0 до 6,0 мас. %, который введен в порошок шпинели мокрым способом. Смешение проводилось в течение 15 минут в планетарной мельнице. Формование полуфабрикатов осуществлялось методом полусухого прессования при давлении прессования 100 МПа с парафином, растворенном в четыреххлористом углероде, в качестве временной технологической связки (ВТС). Удаление ВТС проведено при температуре 1100 °С, а обжиг образцов – при температуре 1750 °С в вакууме с временем выдержки 3 часа.

Выбор метода синтеза и температуры обжига подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2, 3).

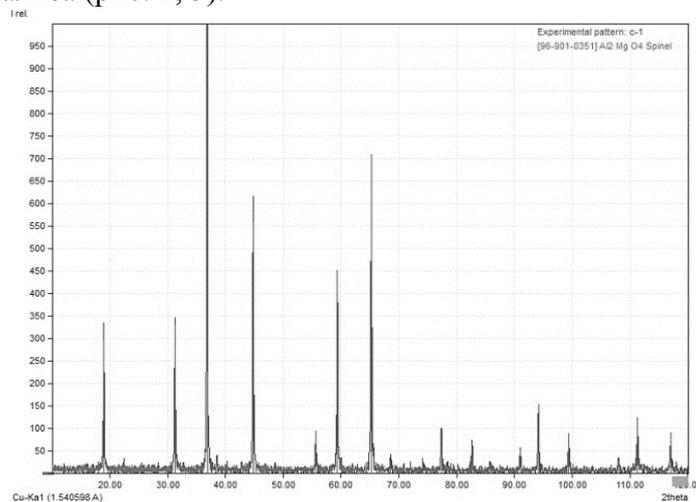


Рис.2 Рентгенограмма шпинели, синтезированной методом химического осаждения.

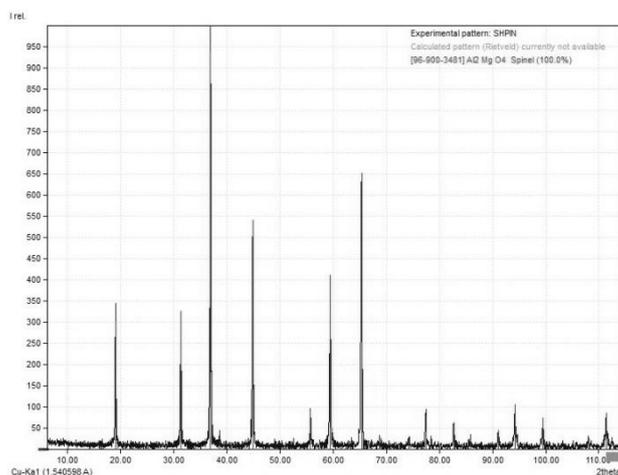


Рис.3 Рентгенограмма шпинели, синтезированной методом термического синтеза.

Полученные порошки содержат только фазу алюмомагниевого шпинели, наличие иных фаз не наблюдается.

Выбор температуры удаления ВТС подтверждается результатами рентгенофазового анализа порошка (рис. 4, 5) после обжига при температуре 1100 °С. Рентгенограммы показывают наличие чистой фазы шпинели и отсутствие соединений бора, что говорит о полном испарении борного ангидрида в результате высокотемпературной обработки.

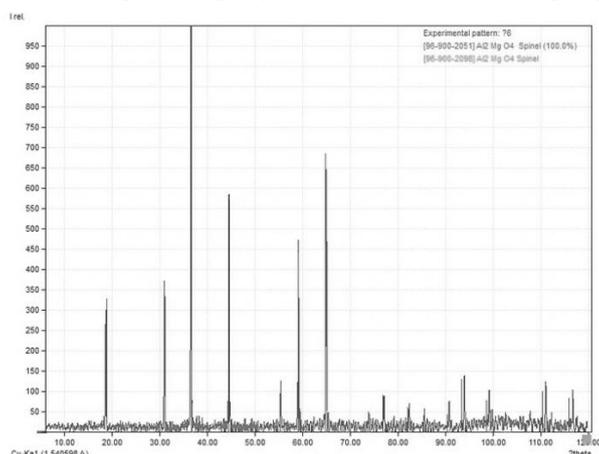


Рис.4 Рентгенограмма шпинели, синтезированной методом химического осаждения, после удаления ВТС.

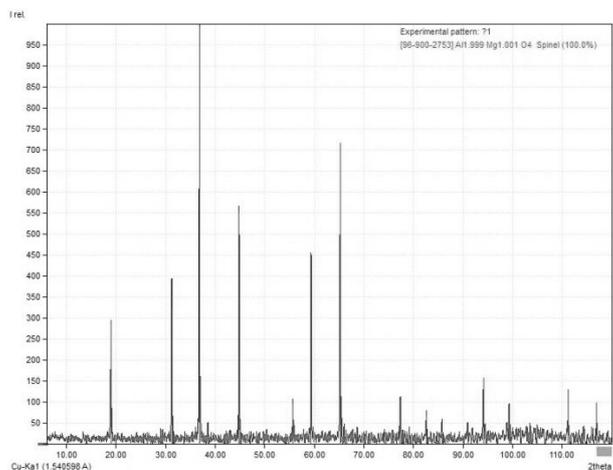


Рис.5 Рентгенограмма шпинели, синтезированной методом термического синтеза, после удаления ВТС.

Фотографии микроструктуры (рис. 5, 6) синтезированной как с помощью осаждения, так и с помощью термолитиза смеси показывают, что порошок представлен полифракционным

составом с преимущественным содержанием сферических и пластинчатых частиц размерами 5-20 мкм, а также небольшим количеством агломератов со средним размером до 50 мкм, что может повлиять на образование пор в материале.

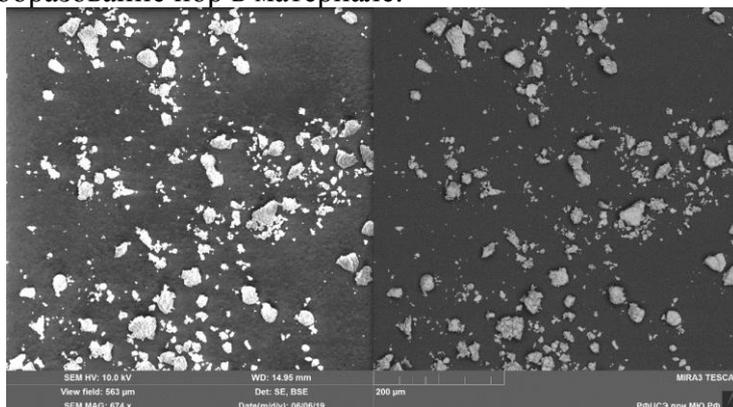


Рис.5 Фотографии микроструктуры шпинели, синтезированной методом осаждения.

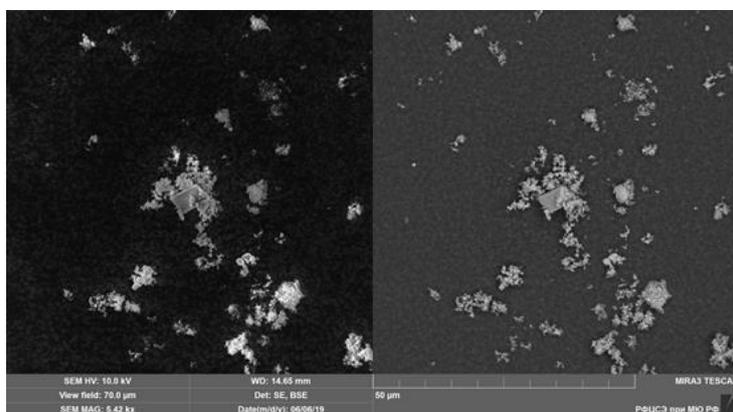


Рис.6 Фотографии микроструктуры шпинели, синтезированной методом термического синтеза.

Следует отметить, что подобная форма кристаллов позволяет получать наиболее плотную керамику ввиду формирования контактов по типу «плоскость-плоскость» и «нож-плоскость».

После обжига были определены показатели открытой пористости и средней плотности обожженных образцов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Открытая пористость и средняя плотность образцов, полученных химическим соосаждением

Концентрация добавки, %	П _о , %	ρ _с , г/см ³
5	4,7	3,32
5,5	4,5	3,37
6	5,3	3,25

Таблица 2. Открытая пористость и средняя плотность образцов, полученных термическим синтезом

Концентрация добавки, %	П _о , %	ρ _с , г/см ³
5	5,3	3,23
5,5	9,6	3,18
6	15,0	3,01

На основании опытных данных можно сделать вывод о том, что лучшими свойствами обладают образцы с концентрацией добавки 5,5 мас. %, полученные при помощи метода химического соосаждения, и образцы с концентрацией добавки 5,0 мас. %, полученные при помощи метода термического синтеза. Для уточнения более оптимальных условий получения

керамики на основе АМШ проведен сравнительный анализ полученных данных (рис. 7).

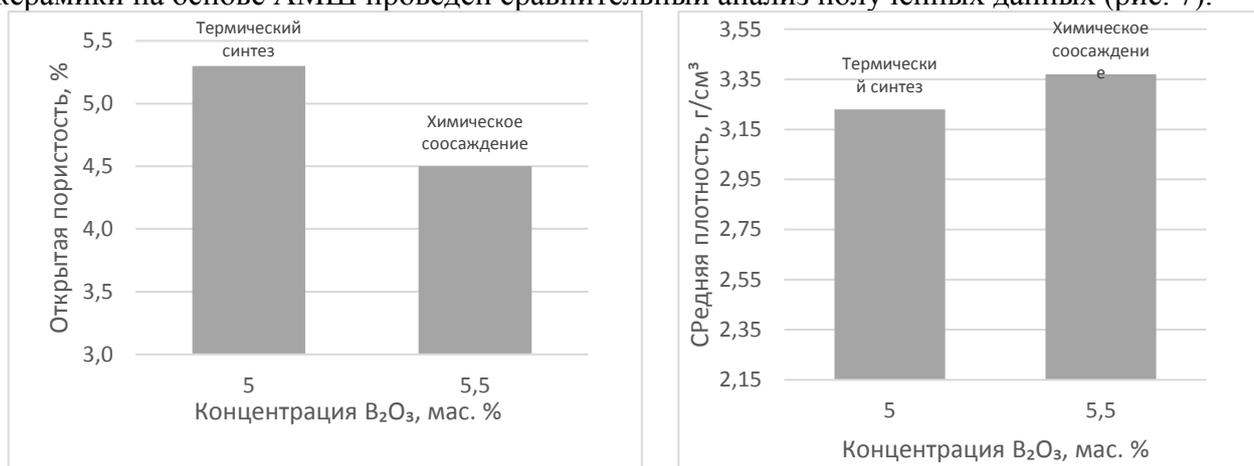


Рис.7 Свойства обожженных образцов.

В результате проведенных исследований выявлено, что лучшими характеристиками обладает керамика из алюмомагниево-шпинели, полученная методом химического соосаждения, с добавкой оксида бора в количестве 5,5 мас. %. При введении в порошок АМШ спекающей добавки данной концентрации открытая пористость приобретает достаточно низкие показатели – 4,5 %, а средняя плотность – высокие – 3,37 г/см³. Это объясняется тем, что добавка действует сначала по механизму жидкофазного спекания, испаряясь при температуре 490 °С, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, представленного на рисунках 4 и 5. При этом оксид бора не влияет на состав и свойства образца. Затем спекание проходит по твердофазному механизму.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00507.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Павлюкова Л.Т., Е.С. Лукин, Н.А. Попова. Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тезисы докладов «VII конкурс проектов молодых ученых». 2013. с. 28-29.
2. Ling Bing Kong, Yizhong Huang, Wenxiu Que, Tianshu Zhang, Sean Li, Jian Zhang, Zhili Dong, Dingyuan Tang. Transparent Ceramics / Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. – 2015.
3. Tsukuma K. Transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics produced by HIP post-sintering. Journal of the Ceramic Society of Japan 2006; 114(1334):802-6.
4. Sarıdaş S., G. Göller, O. Yücel, F. Şahin. Production and Characterization of Magnesium Aluminate Spinel (MgAl₂O₄) Ceramics with Light Transmission by Spark Plasma Sintering / 18th International Metallurgy & Materials Congress 2016. 145-148.
5. Сенина М. О. [и др.]. Влияние концентрации добавки оксида бора на спекание и свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы XIII Международной научно-технической конференции – Минск, 2018.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТО-ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ С
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ, АРМИРОВАННОЙ САПФИРОВЫМИ
ВОЛОКНАМИ**
**STUDY OF LAYER-FIBER COMPOSITES WITH METAL MATRIX, REINFORCED BY
SAPPHIROUS FIBERS**

Коржов В.П., Кийко В.М., Курлов В.Н., Желтякова И.С.
Korzhev V.P., Kiyko V.M., Kurlov V.N., Zheltyakova I.S.

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

Введение. Эксплуатация элементов конструкций при повышенных температурах ограничивается их удельной прочностью. Это обусловлено тем, что повышение рабочей температуры при одновременном увеличении механической нагрузки приводит к быстрому расходованию прочностных возможностей конструктивных элементов. Жаропрочные композиты с металлической матрицей, армированной прочными волокнами могут решить возникшую проблему. Упрочняющей фазой для них могут быть монокристаллические сапфировые волокна, получаемые методом Степанова. При создании композитов нужно получить ответ на два вопроса – во-первых, взаимодействие волокна и матрицы в процессе получения изделия и его эксплуатации и, во-вторых, свойства композита.

Представляемая работа посвящена разработке и исследованию композита с (Nb–Al)-матрицей и сапфировыми волокнами, полученного твердофазным способом. В известных композитах метода внутренней кристаллизации [1] матрица формировалась из расплава определенного состава. При этом температура плавления матрицы должна быть ниже температуры плавления волокон. Но матрица может плавиться тоже при достаточно высокой температуре, например, матрицы из сплавов ниобия. Это представляет существенные проблемы для совместимости расплава матрицы, как с материалом тигля, так и с упрочняющими волокнами. Твердофазный способ свободен от таких ограничений. Он не имеет дело с расплавлением матрицы, потому что консолидация элементов исходного пакета происходит при температурах ниже, чем температуры плавления и матрицы, и волокон.

Конструкция, сборка и диффузионная сварка пакетов. Композиты получали диффузионной сваркой (ДС) пакетов, состоящих из элементов U-образной формы и сапфировых волокон диаметром ~0,25 мм, полученных по модифицированному методу Степанова. Элементы изготавливали из фольг сплава Nb–0,1 мас.%С толщиной 50 мкм и Al-фольг толщиной 10 мкм (рис. 1).

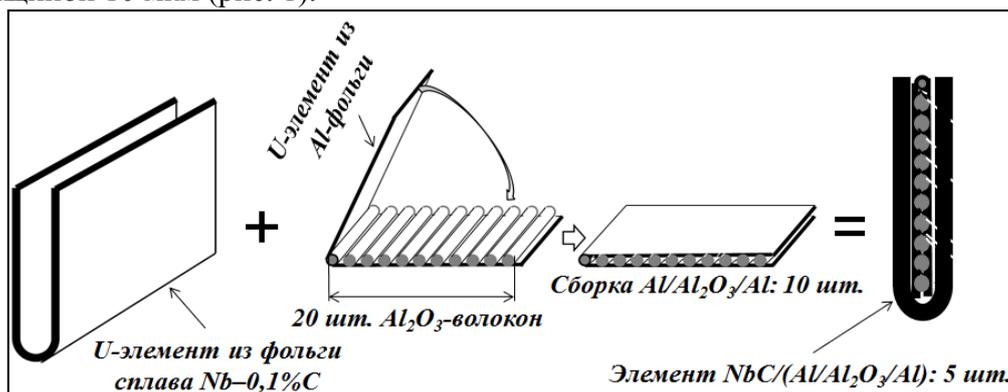


Рис.1 Сборка элементов NbC/(Al/Al₂O₃/Al).

Пакеты собирали из пяти элементов NbC/(Al/Al₂O₃/Al), пяти сборок Al/Al₂O₃/Al и одной фольги из сплава Nb–С (рис. 2). Количество волокон в пакете – 200 шт. Волокна ориентированы вдоль направления прокатки, как Al-фольг, так и фольг Nb–С. В конечном итоге пакет представлял чередование фольг сплава Nb–С, Al, одного ряда из 20-ти волокон Al₂O₃ и снова Al, затем все повторялось: NbC/Al/Al₂O₃/Al...NbC/Al/Al₂O₃/Al/NbC. В пакете содержалось 10 слоев из волокон длиной 35 мм, равной ширине пакета. Тогда длина всех волокон в пакете равнялась: 35 мм × 20 × 10 = 7 м.

ДС пакетов проводилась по режиму: 600 °С, 3 ч при давлении 5,6 МПа + 1400 °С в

течение 30 мин под давлением 10,5 МПа. На поверхности пакетов наносились покрытия из смеси порошков Al_2O_3 и ZrO_2 . Между пуансонами и пакетом размещались прокладки из 2-х лент терморасщепленного графита ТРГ (рис. 3). После сварки: размеры композита – 35×40 мм², толщина – 1,6 мм, расчётное объёмное содержание Al_2O_3 -волокон в композите – 15,5 %.

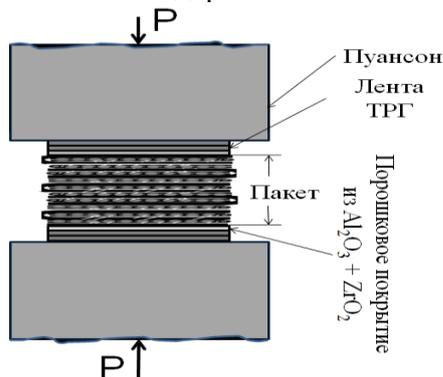


Рис.2 Схематическое изображение пакета перед диффузионной сваркой.

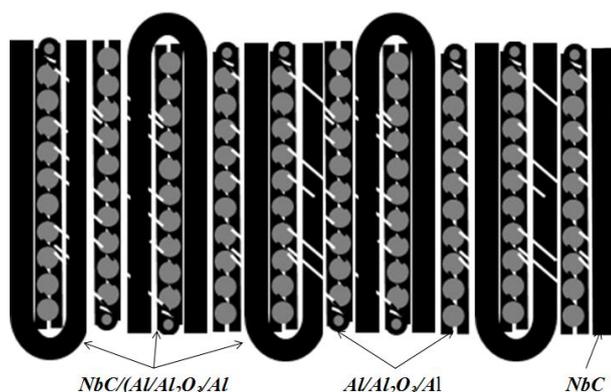
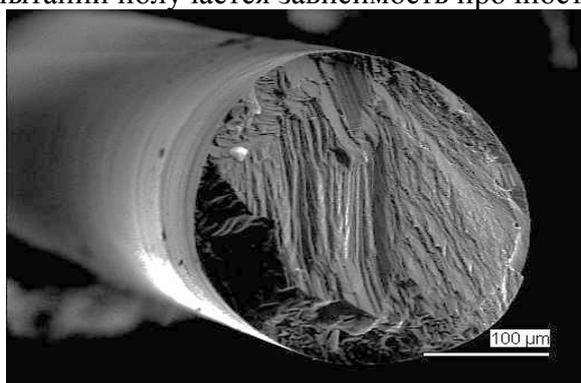
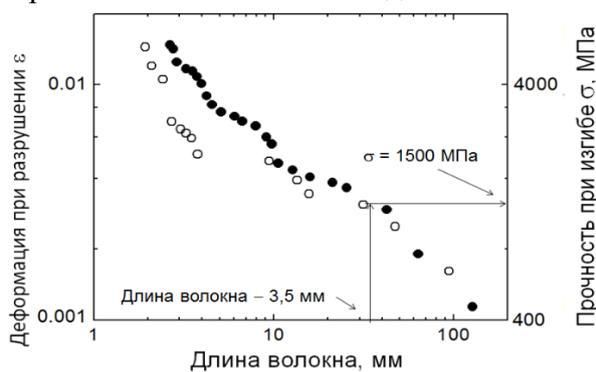


Рис.3 Положение пакета в установке для диффузионной сварки в вакууме.

Прочность волокон. Максимальная деформация при разрушении волокна ε на длине его фрагмента определяется соотношением диаметра волокна и цилиндра R , на который производится «намотка» волокна. Собственно испытание волокон на прочность и производится намоткой волокна на жесткие цилиндры различного диаметра. Продуктом таких испытаний получается зависимость прочности при изгибе волокна от его длины.



а



б

Рис.4 Микроструктура излома волокна после разрушения при намотке на жесткий цилиндр (а) и зависимость прочности волокна от его длины (б).

С учетом хрупкого характера разрушения (см. рис. 4,а) прочность волокна σ равна произведению деформации ε на его модуль Юнга, равный 400 ГПа. Отсюда σ волокон длиной 35 мм, заложенных в пакете, равна ~1500 МПа (рис. 4,б).

Структура композита. Макроструктура пакета после диффузионной сварки представлена на рис. 5. Обе поверхности композита имели защитные покрытия из смеси оксидов Al_2O_3 и

ZrO₂. На поперечном сечении видны пустоты треугольной формы, расположенные по обе стороны от волокна. Далее в этой работе они будут устранены.

Но более существенным недостатком слоистой структуры этого композита оказалось нарушение ее ламинарного порядка. Так как волокна полностью не деформируемы, а их диаметр значительно больше суммарной толщины фольг алюминия и Nb-сплава, то в процессе сварки они вынуждены огибать волокна. Поэтому волокна тоже получили возможность перемещаться в объеме композита и оказаться в критической близости друг к другу, что потом, как мы увидим, отрицательно скажется на прочности композита.

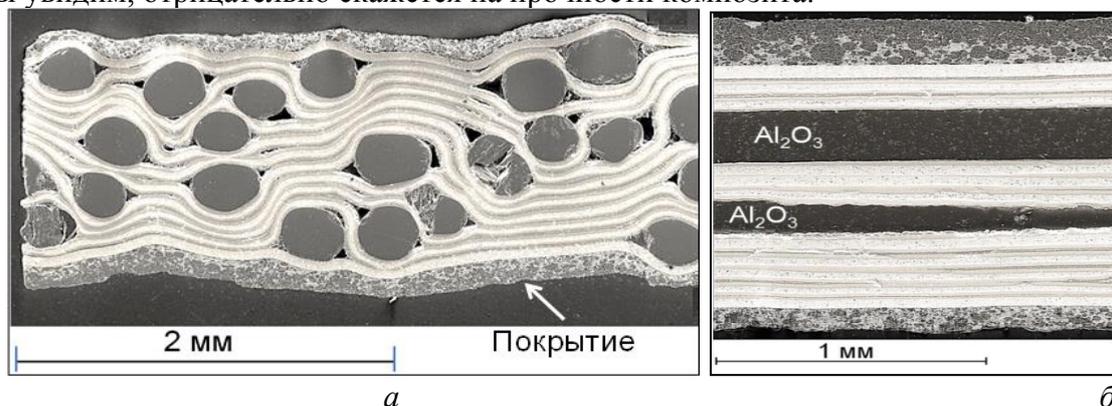


Рис.5 Структура поперечного (а) и продольного (б) сечения композита.

На рис. 6 представлены структурные составляющие композита, проявившиеся при твердофазном взаимодействии фольг Nb-сплава и алюминия в процессе ДС.

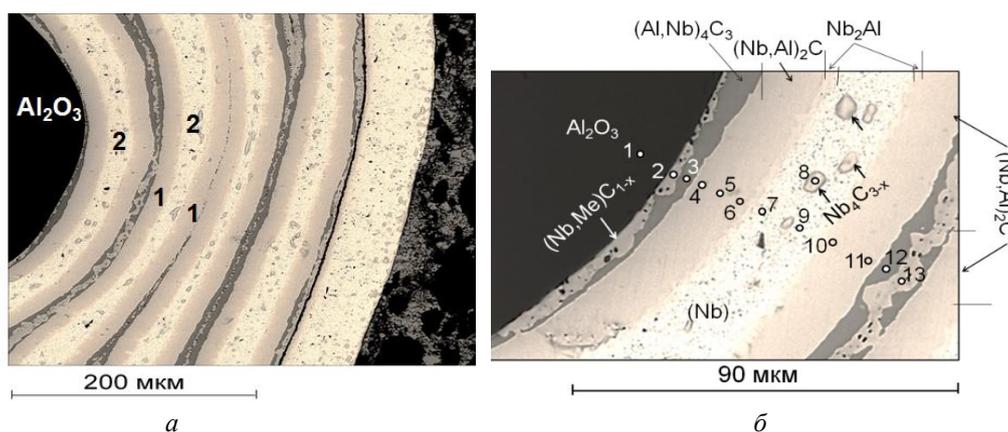


Рис.6 Микроструктура поперечного сечения композита из матрицы сплава Nb–0,1С и алюминия, армированной сапфировыми волокнами.

Микроструктура слоистой матрицы исследована с помощью растровой электронной микроскопии и локального рентгеновского спектрального анализа. Надежно разобраны слои, наследовавшие фольги сплава Nb–0,1С. После ДС они состояли из двух подслоёв 1 (рис. 6,а) карбида $(Nb,Al)_2C = (Nb_{1,35}Al_{0,74})_{2,09}C_{0,91}$ (рис. 6,б) и внутреннего подслоя 2 из Nb-твёрдого раствора с выделениями карбида $Nb_4C_{3-x} = (Nb,Al)_{4,31}C_{2,69}$ (точка анализа 8). Более тонкий анализ показал, что подслой 2 имел переменный состав – от Nb-твёрдого раствора с 2 ат.%Al в центральной области до заэвтектического состава $(Nb,Me)_{74,3}C_{25,7}$ (ат.%), где Me – Al и Fe. Между подслоями 1 и 2 находились относительно тонкие прослойки интерметаллида Nb₂Al.

Тонкий 2-х фазный слой толщиной 2,5–7,5 мкм между Al₂O₃-волокном и слоем карбида $(Nb,Al)_2C$ был продуктом взаимодействия Al-фольг с фольгами Nb–0,1С. Его светлая прослойка, обращенная к волокну, представляла собой карбид $(Nb,Me)C_{1-x}$, где Me – Al и Fe (железо в количестве нескольких десятых процента обнаруживалась в спектрах как примесь в алюминии). Темная прослойка была карбидом $(Al,Nb)_4C_3$ (см. точки анализа 3 и 12). Взаимодействие матрицы с волокном не отмечено.

Механические испытания на прочность. Образцы прямоугольного сечения с волокнами

вдоль оси подвергались испытаниям на 3-точечный изгиб при комнатной температуре. Прочность σ вычислялась по экспериментальным диаграммам нагрузка-прогиб с использованием известных формул сопротивления материалов (рис. 7, табл. 1). Так как слоистая структура анизотропна, то имело смысл проводить испытания на прочность, прилагая нагрузку перпендикулярно $P \perp (ab)$ и параллельно $P \parallel (ab)$ слоям композита (ab).

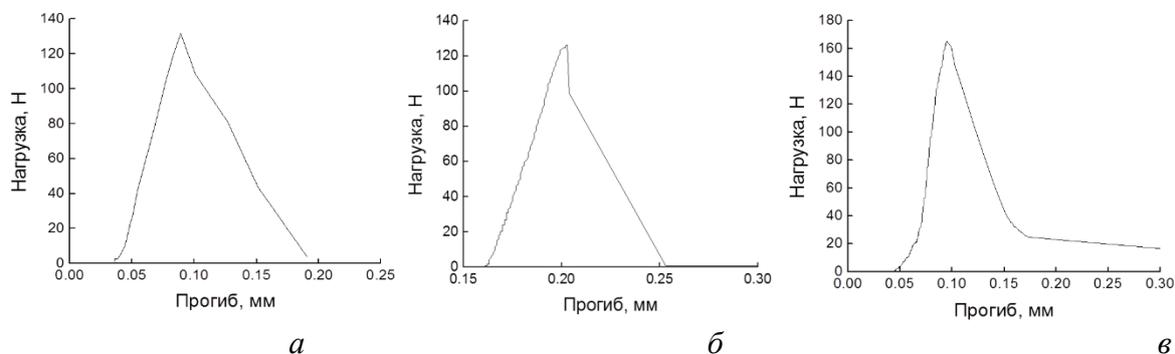


Рис.7 Зависимости нагрузка-прогиб при испытаниях на 3-точечный изгиб композита $Nb_{0,1}C/Al/Al_2O_3$.

Таблица 1. Прочность при испытаниях на 3-точечный изгиб σ композитных образцов с сапфировыми волокнами, полученными методом Степанова, и матрицей на основе сплава $Nb-0,1C$

Композит	Ориентация P относительно (ab)	σ , МПа	
7NbC/AlO17	$P \perp (ab)$	167 ± 13	
6NbC/AlO17	$P \perp (ab)$	330 ± 26	
	$P \parallel (ab)$	350 ± 26	

Волокна, используемые в работе для приготовления композитов, имеют высокую, не ниже 1500 МПа, прочность (см. рис. 4,б) Однако, относительно невысокая прочность образцов композитного материала, содержащего эти волокна, указывает на то, что их прочность не реализована. Диаграммы разрушения (рис. 8) свидетельствуют о том, что материал разрушается в значительной степени хрупким образом. Но ниспадающие ветви зависимостей нагрузка-прогиб указывают на наличие в образцах также и вязко-пластичной структурной составляющей с нехрупким механизмом разрушения (в особенности это касается образца на рис. 8,в). Такая структурная составляющая в композите есть – это светлая середина слоя, наследующего фольги Nb-сплава (см. рис. 6). Некоторый «свет» на недостаточно высокие значения прочности при комнатной температуре проливают микрофотографии мест разрушения, одна из которых представлена на рис. 8.

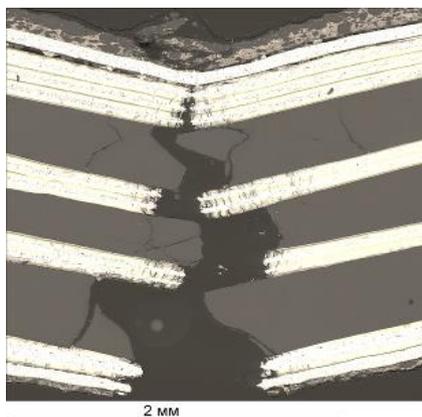


Рис.8 Структура композитов с волокнами Al_2O_3 в местах разрушения при испытаниях на изгиб $P \perp (ab)$.

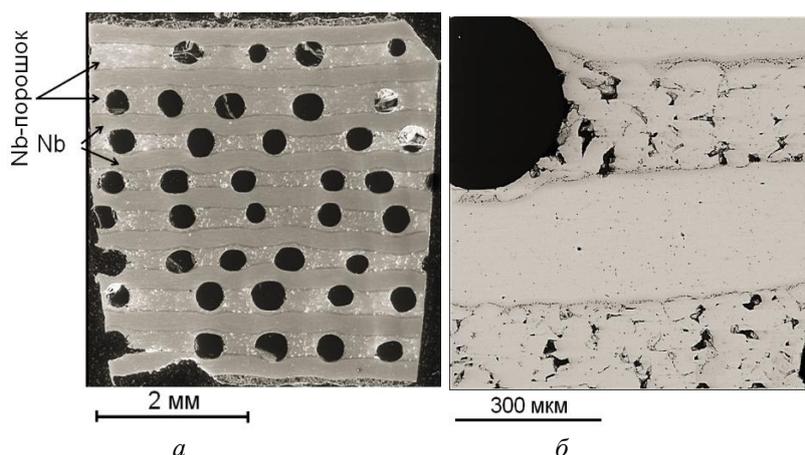


Рис.9 Поперечное сечение композита, изготовленного с учетом недостатков в первых композитах: а – общий вид, б – участок структуры.

Видно, что объемная доля волокна значительно превышала «критическую». Обрыв одного из них приводил к догрузке соседних волокон через относительно тонкую прослойку матрицы настолько, что вызывал их обрыв в плоскости трещины 1-го волокна, уже образуя трещину длиной, превосходящей критическую для данной нагрузки и данных размеров образца. Трещина начинала распространяться безостановочно, разрушая образец целиком.

Обсуждение результатов. Псевдохрупкий характер разрушения и малая прочность слоистого композита с волокнами свидетельствует о необходимости оптимизации его структуры. Улучшить ее можно, устранив причины возникновения зон локально высоких объемных содержаний волокон.

Подобный композит был изготовлен. Структура его поперечного сечения после диффузионной сварки представлена на рис. 9. В слоистой структуре композита полностью соблюдается ее ламинарный характер (1), отсутствуют зоны критической близости волокон (2), не обнаруживаются пустоты, диаметрально расположенные у волокон (3).

Испытания нового композита с объемной долей волокон 18% на изгиб, проведенные при комнатной температуре (рис. 10), показали более высокие значения прочности, равные 789 МПа, если нагрузка прикладывалась перпендикулярно, и 416 МПа, если – параллельно плоскости композита. Вид экспериментальных кривых нагрузка-прогиб характерен для композитов с нехрупким характером разрушения.

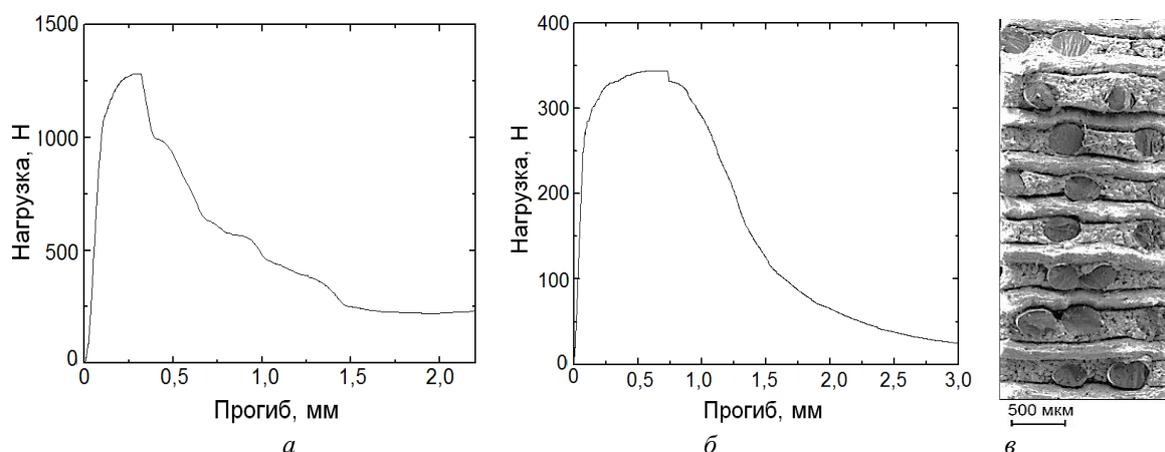


Рис.10 Зависимости нагрузка-прогиб при испытаниях на трехточечный изгиб композитных образцов из $Nb/Al/Al_2O_3$ (а и б) и поверхность разрушения композита (в).

Новый композит был составлен из 4-х U-образных элементов Nb-ленты толщиной $\sim 0,3$ мм, 8-ми U-элементов Al-ленты толщиной 10 мкм, внутри которых находился один ряд

сапфировых волокон, засыпанных Nb-порошком и одного отрезка Nb-ленты. Режим диффузионной сварки пакета аналогичен композитам исследуемым ранее. Поверхность разрушения (рис. 11,б) свидетельствует, что оксидные волокна залегают между Nb-слоями и находятся в плотном контакте со спекшимся Nb-порошком.

Выводы. Получены положительные результаты, свидетельствующие о реальной возможности изготавливать композиты с металлической матрицей, армированной оксидными волокнами, методом твердофазной диффузии, минуя плавильные технологии. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию структуры композита за счет изменения объемной доли волокон, соотношения исходных компонентов матрицы и режимов ее формирования.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mileyko S.T., Kazmin V.I. Obtaining composites by the method of internal crystallization // Mechanics of composite materials, 1991, v. 27, N 5. P. 898–908.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ ЛИТОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ РУЧНОЙ ДУГОВОЙ СВАРКОЙ INVESTIGATION OF WELDED JOINTS OF NITROGEN-CONTAINING CAST AUSTENITE STEEL, OBTAINED BY MANUAL ARC WELDING

Костина В.С.¹, Костина М.В.¹, Шарапов М.Г.², Самодуров И.О.², Мурадян С.О.¹,
Поломошнов П.Ю.¹.

Kostina V.S., Kostina M.V., Sharapov M.G., Samodurov I.O., Muradian S.O., Polomoshnov P.Y.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН,
vskostina@yandex.ru

² Россия, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»

Разработанная в ИМЕТ РАН литейная сталь аустенитного класса 05X21AG15H8MФЛ с ~ 0,5 % масс. N является высокопрочным, коррозионно- и хладостойким материалом для изготовления элементов корпусных конструкций сложной формы [1]. Она превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали 12X18H9ТЛ, 10X18H11БЛ, 12X18H12МЗТЛ по пределу текучести в ~ 2 раза, по ударной вязкости в ~ 4,5 раза. Она не подвержена хладноломкости. При охлаждении до –70 °С она имеет значения ударной вязкости ~ 2,3 МДж/м² [2-4].

Соединения литых узлов арматуры с трубами, в составе эксплуатируемых под высоким давлением конструкций, предпочтительнее производить методом сварки, а не с использованием болтов или резьбы, поскольку сварные соединения обеспечивают полную герметичность. (Например, фланцы трубопроводной арматуры, полученной методом литья из указанной стали, приваривается в основном с помощью ручной дуговой сварки). В связи с этим является актуальной постановка цели исследований – оценка возможности получения качественных высокопрочных СС из стали 05X21AG15H8MФЛ. Одной из задач, которую при этом необходимо решить является выбор материала присадочной проволоки, поскольку в н.в. в промышленности отсутствуют присадочные материалы, схожие по составу с существующими высокопрочными азотистыми сталями, в которых уровень прочности обеспечивается за счет концентраций азота около 0,5% [5-7]. По уровню азота, производящиеся в мире присадочные материалы содержат в своем составе N не более 0,35% масс.

Был проведен анализ литературных данных по сварке аустенитных коррозионностойких сталей с высокой концентрацией азота. Показано, что все сварочные проволоки для таких сталей для обеспечения коррозионной стойкости являются низкоуглеродистыми, содержат 20-27 % Cr и 2,5-9,5 % Mo. Высокая концентрация никеля в сварочных присадках (17-25% в сталях и 32 - 60% в сплавах) необходима для обеспечения аустенитной структуры и высокой трещиностойкости. Концентрация азота в сварочных присадках – баланс между

концентрацией способствующих растворению азота Cr и Mo (повышающих коррозионную стойкость и обеспечивающих твердорастворное упрочнение) и концентрацией препятствующего растворению азота Ni. При выборе материала сварочных присадок для опробования в данной работе при получении СС стали 05Х21АГ15Н8МФЛ с 0.5% N учитывали также, что:

- материал присадки должен быть аустенитным;

уровень механических свойств должен быть такой же или выше, чем у свариваемого ОМ, для достижения равнопрочности;

материал присадки должен обеспечивать уровень коррозионной стойкости не ниже, чем у ОМ;

Опираясь на вышеизложенное и опыты известных исследований, сварку литой стали 05Х21АГ15Н8МФЛ осуществляли с использованием в качестве присадки «свое тело» - «лапши» из этой же стали, а также сварочных проволок: Св-10Х20Н18М3АФС и Св-25Х25Н16АГ7. Марочный химический состав ОМ и металла сварочных проволок представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав ОМ и металла сварочных присадок

Марка	Химический состав, % масс (Fe – и примеси – остальное)										
	N	Si	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	C	S	P
							не более				
1. 05Х21АГ15Н8М2Ф	0,55-0,6	0,1-0,2	21-22	7,8-9	15-16	1-2	0,3	-	0,04	0,008	0,012
2. Св-10Х20Н18М3АФС	0,2-0,25	0,7-0,1	19,5-20	16-17	3-3,5	1-2	0,8	-	0,12	0,008	0,015
3. Св-25Х23Н16АГ7	0,1-0,15	0,1-0,2	24,7-26	15-16	6,5-7	0,1-0,3	0,7	-	0,25	0,006	0,012

Чтобы получить СС с высоким уровнем свойств ИМЕТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» на основе экспериментальных исследований разработан режим ручной дуговой сварки в защитной среде аргона, приведенный в табл. 2.

Таблица 2. Режим ручной дуговой сварки в аргоне литой аустенитной стали 05Х21АГ15Н8М2ФЛ по разработанной технологии

ОМ/присадка	№ СШ (СС)	Режим сварки	Разделка кромок
05Х21АГ15Н8М2ФЛ/05Х21АГ15Н8М2Ф	1	I=70-100 А, U=8-10 В, скорость сварки 3 м/с	V-образная
05Х21АГ15Н8М2Ф/10Х20Н18М3АФС	2		
05Х21АГ15Н8М2Ф/25Х25Н16АГ7	3		

Полученные по разработанному режиму СС оказались качественными, без пор и трещин, по данным рентгенографического (радиографического) и визуального контроля, а также микроструктурных исследований. Во всех СС микроструктура ОМ состоит из крупных литых зерен аустенита, размером 500-700 мкм, СШ имеет характерную ячеисто-дендритную структуру с размером зерен 4-20 мкм (рис. 1).

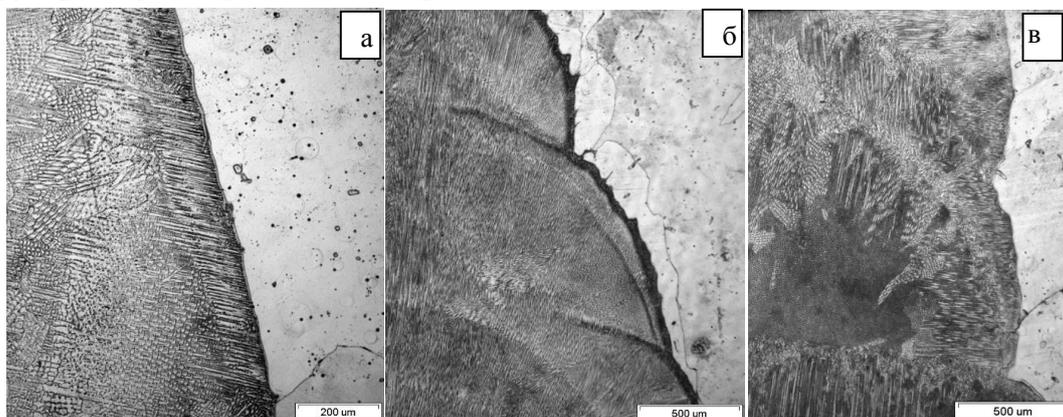


Рис.1 Микроструктура различных зон СС: а) СС-1; б) СС-2; в) СС-3.

Исследование химического состава металла СШ показало, что выбранный режим не привел к потерям марганца более чем на 0,3-0,7% для присадок 1 и 3, содержащих в своем составе этот элемент. Также было установлено, что в процессе сварки практически не произошло потерь азота в сварных швах. В том числе содержание азота в металле присадок / в СШ составило:

СС-1: 0,57% / 0,55% N;

СС-2: 0,24% / 0,22 % N;

СС-3: 0,10% / 0,11 % N.

Изучение микроструктуры ОМ и СШ показало, что воздействие термического цикла многопроходной сварки не привело возникновению δ -феррита в СШ. Содержание δ -феррита в СШ меньше (~0,16%), чем в ОМ (~0,5%).

Характеристики прочности СС исследовали на разрывных цилиндрических образцах, где СШ располагался по центру. Величины предела прочности и текучести составляют у ОМ и СС:

- ОМ $\sigma_B = 709$; $\sigma_{0,2} = 384$ МПа

- СС-1 $\sigma_B = 519$; $\sigma_{0,2} = 463$ МПа

- СС-2 $\sigma_B = 659$; $\sigma_{0,2} = 471$ МПа;

- СС-3 $\sigma_B = 631$; $\sigma_{0,2} = 475$ МПа.

Предел текучести всех СС выше, чем у ОМ. Это обусловлено более мелким размером зерна металла СШ.

Воздействие термического цикла сварки привело к снижению ударной вязкости СС и при +20 и при -70 °С по сравнению с ОМ, однако полученные показатели укладываются в критериальные значения ударной вязкости трубопроводного оборудования, работающего под давлением [8]. Самые высокие показатели KCV^{+20} (111 Дж/м²) и KCV^{-70} (51 Дж/м²) имеются у СС 3.

Фрактографический анализ изломов СС после испытаний на растяжение и ударный изгиб показал, что в изломах СС 1, СС 2, СС 3 преобладает вязкая составляющая

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

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Патент №2445397 на изобретение «Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее», зарегистрирован в госреестре Изобретений РФ 20.03.2012, патентообладатель ИМЕТ РАН, авторы О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, М.В. Костина, С.О. Мурадян, Л.Г. Ригина и др.
2. Мурадян С.О. Структура и свойства литейной коррозионностойкой стали, легированной азотом // Канд. дисс., Москва, 2016, с. 132.
3. Костина М.В., О.А. Банных, В.М. Блинов, С.О. Мурадян, М.С. Хадыев. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 3. Структура и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали. М., Заготовительные производства в машиностроении, 2011, № 9, с. 39–45.
4. Костина М.В., С.О. Мурадян, М.С. Хадыев, А.А. Корнеев. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // М., Металлы, № 5, 2011, с. 33–48.
5. Madeleine du Toit. Filler Metal Selection for Welding a High Nitrogen Stainless Steel. Journal of Materials Engineering and Performance, June 2002, Volume 11, Issue 3, pp 306–312.
6. Raffi Mohammed, G. Madhusudhan Reddy, K. Srinivasa Rao. Effect of Filler Wire Composition on Microstructure and Pitting Corrosion of Nickel Free High Nitrogen Stainless Steel GTA Welds. Trans Indian Inst Met (2016), 69(10), pp. 1919–1927.
7. Р.В. Бишоков, А.П. Барышников, В.В. Гежа, П.В. Мельников. Сварочные материалы и технологии сварки высокопрочных сталей. Вопросы материаловедения, 2014, №2 (78),

с.128-137.

8. ПНАЭ Г-7-002-86 Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СТАЛИ,
СФОРМИРОВАННОГО МЕТАЛЛОПЛАКИРУЮЩИМ СМАЗОЧНЫМ
МАТЕРИАЛОМ, И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПРЯЖЕНИЯ
THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF STEEL SURFACE LAYER FORMED BY THE
METALL-CLADDING LUBRICANT AND ITS INFLUENCE ON THE CHARACTERISTICS OF
THE COUPLE**

Куксенова Л.И.¹, Мамыкин С.М.²

Kuksenova L.I., Mamykin S.M.

¹ *Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия*

² *ООО «КУПЕР», Москва, Россия*

Введение. Повышение надежности и долговечности узлов трения железнодорожного транспорта в существующих условиях эксплуатации является насущной задачей нашего времени. Наиболее изнашиваемыми деталями дизелей тепловозов являются поршни, поршневые кольца и цилиндрические втулки; малый ресурс имеют подшипники качения, устанавливаемые в колесных парах, а также колеса и рельсы. Для обеспечения надежной и безаварийной эксплуатации подвижного состава принимается ряд оперативных технических мер: применение локомотивных, путевых и автономных передвижных устройств для смазки гребней колес и боковых граней гребней; изменение соотношений твердостей контактирующих деталей; применение различных смазочных материалов.

Комплексными исследованиями установлено, что в парах трения колесо-рельс, цилиндрическая втулка – поршневые кольца, а также подшипниках качения буксовых узлов одним из ведущих механизмов повреждаемости поверхностей является водородное изнашивание.

Трибосопряжение является термодинамической системой, что позволяет рассматривать систему поверхностного слоя трущихся пар как диссипативную. Развитие диссипативной системы реализуется двумя путями: повышением конфигурационной энтропии (плотности дислокаций), образующейся при трении до разрушения системы в финале (водородный износ); переходом диссипативной системы в диссипативную структуру с поддержанием энтропии на минимальном уровне – безфинальным функционированием (избирательный перенос).

Доминирование того или иного пути развития диссипативной системы зависит от состояния поверхностей трущихся пар в зоне контакта. Расширение диапазона доминирования режима избирательного переноса возможно путем применения оптимального соотношения состава и концентрации металлоплакирующего элемента в общем составе смазочных материалов. Поэтому при разработке методов борьбы с водородным износом основной задачей является создание условий для перехода диссипативной системы поверхности в зоне фрикционного контакта в диссипативную структуру с помощью внешних подсистем снижения трения и износа [1].

Целью данной работы является повышение долговечности тяжело нагруженных пар трения путем формирования в зоне контакта износостойкой структуры трения в среде активного металлоплакирующего смазочного материала.

Материалы и методики исследования

Объектом триботехнических испытаний служила пара реверсивного трения скольжения в среде смазочного материала. Выбор схемы испытаний был вызван условиями, характерными для тяжело нагруженных узлов трения; широким распространением пар трения, рабочие поверхности которых испытывают воздействие знакопеременных сдвиговых деформаций; наиболее тяжелыми условиями состояния материала при трении – повышенной

концентрацией дефектов структуры, увеличением свободной поверхностной энергии; интенсификацией механо-физико-химических процессов на поверхностях реверсивного трения. Испытания проводились в условиях ступенчато повышаемых давлений: 0,2–40 МПа. Время испытаний на каждой ступени составляло 3,5 часа. В качестве триботехнических критериев приняты интенсивность изнашивания, коэффициент трения, предельно допустимое давление и критическое давление [2]. Испытывали два типа смазочных материалов: пластичный (для подшипниковых узлов смазка Буксол) и жидкий (для среднефорсированных дизельных двигателей – масло М-14В₂).

При исследовании смазок типа Буксол образцы испытываемых пар изготавливали из стали ШХ15 после закалки и отпуска, 58-62 HRC. Опытную металлоплакирующую медьсодержащую присадку вводили в смазку Буксол в количестве 0%; 1; 1,5; 2; 3; 5; 10% (масс.). Металлоплакирующую присадку № 1 (ТУ 0257-001-1736831-05) вводили в товарную смазку в количестве 6 %; в смазку, не содержащую противоизносной присадки, в количестве 4 и 6 %; в смазку, не содержащую стандартных противоизносной и антифрикционной присадок, в количестве 2, 3, 4 %.

При исследовании моторных масел испытывали пары трения, имитирующие реальную пару компрессионное поршневое кольцо (сталь 50ХФА) – гильза цилиндра (чугун СЧ24). Испытания проводили при ступенчато повышаемом давлении от 10 до 140 МПа. В масло М-14В₂ вводили металлоплакирующую присадку № 1 в количестве 0,1 %, 0,25 %, 0,4 % и МКФ-18 в количестве 0,2 %, 0,5 %, 0,8 %.

Результаты исследований. Оценивали концентрацию водорода в зоне трения в продуктах обточки колес после эксплуатации, табл. 1, показавшая существенно высокое содержание водорода в материале колес.

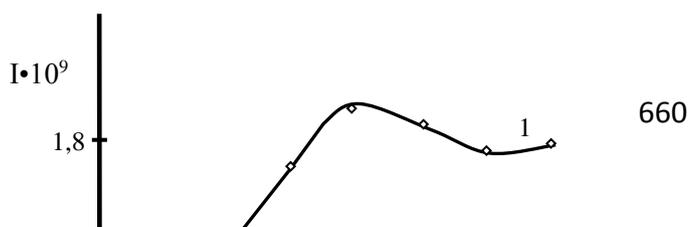
Таблица 1. Концентрация водорода в продуктах износа колесных пар

Образец	Масса образца, г	Количество водорода, см ³ /100 г
Al-фольга	0,210	0,00
Кусок металла	0,280	2,60
Кусок металла	0,170	3,82
Порошок	0,244	340
Порошок	0,208	366
Порошок	0,190	479

Эти данные, а также совокупность ранее проведенных экспериментальных исследований по степени наводороживания поверхностей трения, фазового состава зоны трения и структуры поверхности дали основание заключить, что водородный износ вносит значимый вклад в уровень разрушения поверхностей катания пары колесо-рельс, а создание на поверхности медьсодержащих покрытий существенно снижает уровень поверхностного разрушения [3].

Результаты испытаний пар трения в смазочной композиции, состоящей из основы смазки Буксол с добавлением от 2 до 6 % присадки № 1 представлены на рис.1; триботехнические характеристики пары в масле показаны в табл.2.

Результаты лабораторных испытаний показали, что по сравнению с товарной смазкой Буксол добавление к ее основе металлоплакирующей присадки приводит к увеличению предельно допустимых давлений в 4 раза, к снижению коэффициента трения и интенсивности изнашивания более чем в 2 раза. Оптимальной, с точки зрения триботехнических характеристик, является концентрация присадки, равная 4 % (масс.). Металлографический анализ, проведенный после раскрытия пары, показал формирование на поверхностях трения тонкой металлоплакирующей пленки, которая обладает свойством «залечивания» дефектов в условиях формирования повреждаемости в зоне трения.



a

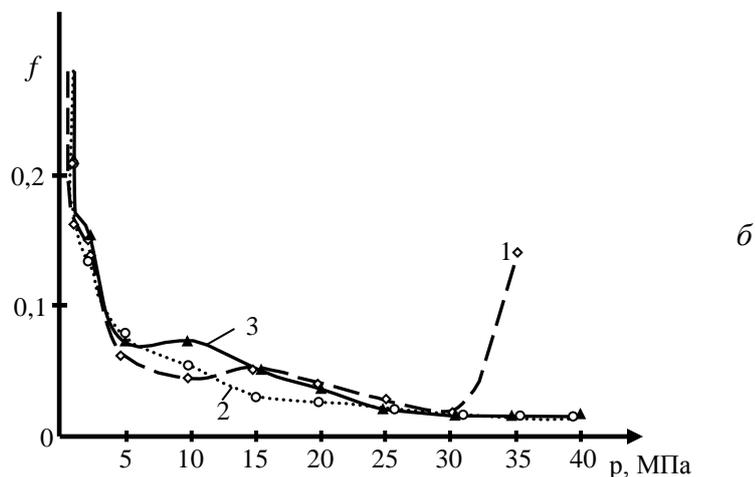


Рис.1 Зависимость интенсивности изнашивания (а) и коэффициента трения (б) от давления в смазках на основе Буксола: 1 – смазка Буксол, 2 – основа Буксола + 4 % № 1, 3 – основа Буксола + 6 %.

Таблица 2. Средние значения интенсивности изнашивания образцов гильз и колец за путь трения при давлениях до 140 МПа

Смазочный материал	Износ образцов гильз	Износ образцов колец
М-14В ₂	$0,15 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-9}$
М-14В ₂ +0,1% присадки № 1	$0,019 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
М-14В ₂ +0,25% присадки № 1	$0,025 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$
М-14В ₂ +0,4% присадки № 1	$0,069 \cdot 10^{-9}$	$4,6 \cdot 10^{-9}$

Влияние металлоплакирующей присадки на триботехнические характеристики моторного масла М-14В₂ сводится к значительному снижению износа образцов пары трения, табл.2: при концентрации присадки 0,1 и 0,25 % интенсивность изнашивания образцов колец снизилась в 6-5 раз, при концентрации 0,4 % - в 1,6 раза по сравнению с износом в масле М-14В₂; снижение износа образцов гильз достигает четырехкратной величины с присадкой в количестве 0,1 и 0,25 % и 1,7 раза при добавлении 0,4 % присадки. Наименьшие значения коэффициента трения наблюдались в масле М.14В₂ с 0,4 % присадки № 1.

На основании проведенных исследований и анализа структурных изменений в зоне деформации при трении в металлоплакирующих смазочных материалах [4] предложен состав специальной смазочной композиции и проведены соответствующие испытания.

В табл.3 приведены результаты сравнительной оценки триботехнических характеристик разработанной специальной смазочной композиции и смазки Буксол.

Таблица 3. Триботехнические характеристики смазочных материалов

Давление, МПа	Буксол		Специальная смазочная композиция	
	Интенсивность износа, $I_h \cdot 10^9$	Коэффициент трения	Интенсивность износа, $I_h \cdot 10^9$	Коэффициент трения
5	0,2	0,07	0,1	0,07
15	3,2	0,05	0,1	0,05
25	6,8	0,03	0,1	0,03
30	–	0,03	0,1	0,02
35	6,0	задир	0,1	0,02
40	задир	–	0,1	0,02

Испытания показали, что до нагрузки 30МПа коэффициенты трения в двух смазках близки. При давлении 35МПа и использовании смазки Буксол в паре трения происходит повреждение поверхностей в виде задира; при использовании разработанной смазки коэффициент трения остается на низком уровне при более высоких нагрузках. При значении коэффициента трения 0,02 и низком уровне разрушения поверхности ($I_h \approx 1 \cdot 10^{-10}$) пара остается работоспособной длительное время без нарушения температурного режима.

Обсуждение результатов и заключение. Анализ элементарных процессов деформации поверхностного слоя при трении указывает на существование точки бифуркации, обуславливающей два пути развития трибологической системы: накопление повреждаемости, приводящее к водородному изнашиванию, или повышение роли неконсервативного движения дислокаций за счет повышенной концентрации вакансий, что обеспечивает процесс деформации в зоне трения без разрушения и реализацию явления избирательного переноса [5].

Интенсивность водородного изнашивания является функцией скорости образования ювенильной поверхности, скорости диффузии водорода в зону деформации, скорости образования и выхода дислокаций на поверхность, интенсивности образования вакансий. Условия реализации избирательного переноса, кроме указанных выше параметров, зависят также от концентрации металлоплакирующего компонента присадки в энергетическом поле ядер дислокаций. Переход диссипативной системы в условиях развития поверхностного разрушения по механизму водородного изнашивания в диссипативную структуру, когда реализуется режим избирательного переноса, осуществляется при достижении оптимального соотношения определяющих факторов и их динамического равновесия [5].

Разработка метода борьбы с водородным износом в узлах трения основана на создании условий для перехода диссипативной системы в диссипативную структуру с помощью внешних подсистем снижения трения и износа, которые влияют на поддержание доминирующей роли избирательного переноса при трении. Практической реализацией такого подхода является решение задачи выбора оптимального состава смазочного материала и концентрации металлоплакирующей присадки.

Разработана новая смазочная композиция [6]. Она имеет состав (% масс.): литиевое мыло 12-оксистеариновой кислоты – 8-12; литиевое мыло олеиновой кислоты – 1,5-3; металлосодержащая маслорастворимая присадка № 1 – 1-5; остальное – это нефтяное масло, застывающее при температуре не выше – 40°С. Состав металлосодержащей маслорастворимой присадки № 1 подобран по принципу обеспечения формирования в зоне трения сервовитной металлоплакирующей пленки, создающей условия для реализации явления избирательного переноса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гаркунов Д.Н., Хрусталеv Ю.А., Балабанов В.И., Мамыкин С.М. Водородный износ металлов и его закономерности // Технический сервис в агропромышленном комплексе. М.: из-во МГАУ. 1988. С.67–72.
2. Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Колмаков А.Г., Рыбакова Л.М. Методы испытаний на трение и износ. Справочное издание. М.: Интернет Инжиниринг. 2001. 152с.

3. Хрусталеv Ю.А., Ляхов Б.Ф., Балабанов В.И., Мамыкин С.М. Наводороживание поверхности качения колесной пары // Вестник машиностроения. 1997. № 11. С.23–26.
4. Мамыкин С.М., Лаптева В.Г., Куксенова Л.И. Исследование триботехнической эффективности металлоплакирующей присадки Валена в разных смазочных средах // Проблемы машиностроения и надежности машин. 2007. № 2. С.56–64.
5. Поляков С.А., Куксенова Л.И. Развитие концепций износостойкости в связи с общими тенденциями научно-технического прогресса. Ч.2. Формирование механических свойств поверхностей трения методами физико-химической механики материалов // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2018. № 2. С.25–33.
6. Мамыкин С.М. Разработка металлоплакирующих смазочных материалов для тяжело нагруженных узлов трения железнодорожного транспорта. Автореферат дисс. на соиск. ученой степени канд. техн. наук. Ростов-на-Дону. 2007. 16с.

**ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ДИСПЕРСНОСТИ
ELECTROIMPULSE PLASMA SINTERING OF SOLID ALLOYS OF VARIOUS
COMPOSITION AND VARIETY**

Ланцев Е.А., Нохрин А.В., Болдин М.С., Попов А.А.
Lantsev E.A., Nokhrin A.V., Boldin M.S., Popov A.A.

*Россия, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, lants011@gmail.com*

Целью настоящей работы являлось определение влияния размера исходных частиц порошков и количества свободного углерода на кинетику электроимпульсного плазменного спекания, температурно-временные интервалы усадки, структуру и фазовый состав твердых сплавов WC-Co.

Объектами исследования выступали порошки двух партий WC-10%Co с различным исходным размером частиц карбида вольфрама: субмикронные и нанодисперсные. В обе партии порошков подмешивалось различное количество свободного углерода от 0,1вес.% до 1,5вес.% в виде коллоидного графита исходя из начального содержания углерода в составе смеси. Порошки перемешивались в среде спирта с помощью планетарной мельницы «FRITSCH-PULVERISETTE 6» в течении 20 часов со скоростью 150 об/мин.

Далее порошки спекались на установке «DR. SINTER model SPS-625» (SPS SYNTEX INC. Ltd.). Скорость спекания составляла 50 °C/мин. Конечная температура спекания, а также время выдержки при максимальной температуре и прикладываемое давление к порошку варьировались.

Анализ полученных результатов показал, что спекание твердых сплавов можно разделить на две стадии: интенсивное уплотнение на начальном и промежуточном этапе спекания, и медленное уплотнение на финальной стадии. Вне зависимости от исходного размера частиц карбида вольфрама и количества свободного углерода в составе порошков энергия активации первой стадии спекания составила $8(\pm 2)$ кТм. Энергия активации второй стадии спекания сильно зависит от количества свободного углерода и в среднем составила $12(\pm 2)$ кТм.

Установлено, что основным механизмом спекания на обоих стадиях является диффузионная ползучесть кобальта, энергия активации зернограничной самодиффузии которого равняется рассчитанной нами при спекании. С помощью методов рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показано, что смена механизмов спекания с интенсивного на более медленный происходит из-за того, что в области высоких температур (900-1000°C) атомы вольфрама и углерода начинают интенсивно растворяться в кобальте, тем самым заметно тормозя его диффузионные свойства.

Полученные образцы твердого сплава характеризуются высокой твердостью (до $18\div 20$

ГПа) и трещиностойкостью ($7,5 \div 9$ МПа/м^{1/2}).

Работа выполнена при поддержке РФФ №18-73-10177.

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ HEAT TREATMENT OF TRANSPARENT CERAMICS

Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г., Ларионов М.Д., Пруцков М.Е.

Prosvirnin D.V., Kolmakov A.G., Larionov M.D., Prutckov M.E.

Россия, ИМЕТ РАН, larionov1996@mail.ru

Керамические материалы в настоящее время все чаще находят применение в различных областях техники. Особенно интересными и востребованными являются прозрачные керамические материалы, обладающие высокими физико-механическими характеристиками [1]. Одним из таких перспективных материалов является прозрачная керамика на основе оксинитрида алюминия, так как данный материал имеет светопропускную способность в диамозоне волн (0.22 – 6 мкм) и высокую прочность (до 700 МПа), при сравнительно низкой плотности (3.69 г/см³).

Оксинитрид алюминия (ALON) - твердый раствор в псевдо-бинарной системе Al₂O₃ - AlN. Состав AlON согласуется с формулой Al_{(64+x)/3}O_{32-x}N_x, где состав с x=5 является единственной устойчивой фазой в области γ -AlON [2]. Таким образом, его стехиометрическая формула – Al₂₃O₂₇N₅. Данная фаза лежит в широком интервале концентрация и образовывается при 1640°C (рис .1) [3].

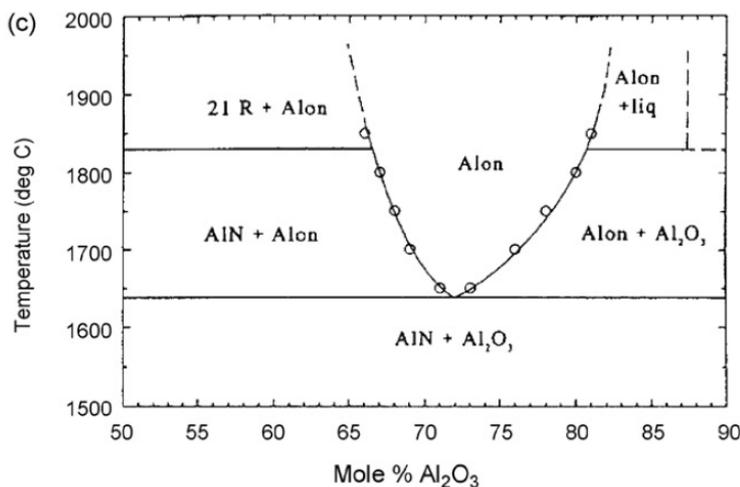


Рис.1 Уточненная часть диаграмма фазового равновесия Al₂O₃ - AlN [3].

Интересующая нас γ фаза (ALON) находится в интервале 64 - 78 мольных процентов Al₂O₃, начало образования данной фазы с составом 72 -73 мольных процентов оксида алюминия в районе 1640 °С (рис.1), такая концентрация позволяет добиться максимально низкой температуры в двойной системе без спекающих добавок.

В работе проведено исследование влияния температурных режимов и способов нагрева керамических компактов на образование фазы оксинитрида алюминия в образцах, для установления оптимальных технологических режимов получения требуемых характеристик и заданных свойств.

В качестве исходных материалов были использованы порошки оксида и нитрида алюминия, Al₂O₃ и AlN, полученные методом плазмохимического синтеза [4,5], характеристика порошков представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики исходных порошков

Исходный порошок	Химическая чистота, (%)	Средний размер частиц, (мкм)
Al ₂ O ₃	98,0	0,1
AlN	98,0	10,0

Состав смеси был выбран согласно диаграммы фазового равновесия Al₂O₃ – AlN (рисунок 1), а именно - 30 мол% AlN и 70мол% Al₂O₃. Смешивание в планетарной мельнице на протяжении 30-40 минут. Прессование с усилием 50-60 МПа. Спекание по разным режимам: в вакуумной печи сопротивления; в вакуумной индукционной печи.

В вакуумной шахтной печи сопротивления СШВЭ-12.5/25-ИЗ, при температуре 1800-1850°C, образец выдерживался на протяжении 10 часов. Порошковый компакт установлен на нитрид борную подкладку. Спекание в вакууме с остаточным давлением 10⁻²...10⁻³ мм. рт. ст. Данный режим выбран для оценки влияния атмосферы газов (N₂) на концентрацию целевой фазы оксинитрида алюминия.

Второй метод - спекание в индукционной вакуумной печи при 1750-1950 °С с выдержкой от 2 до 10 часов, остаточное давление составляло 0,1 - 0,05 мм рт. ст. Образец установлен в графитовый тигель, на подложку из нитрида бора. Для насыщения образца азотом произведена засыпка тигля порошковым нитридом алюминия.

Полученный образцы имеют серый цвет (рисунок 2). Образец (а) сохранил цилиндрическую форму, однако в процессе спекания произошла сильная усадка, растрескивание и разрушение образца, вследствие выхода азота (рисунок 3).

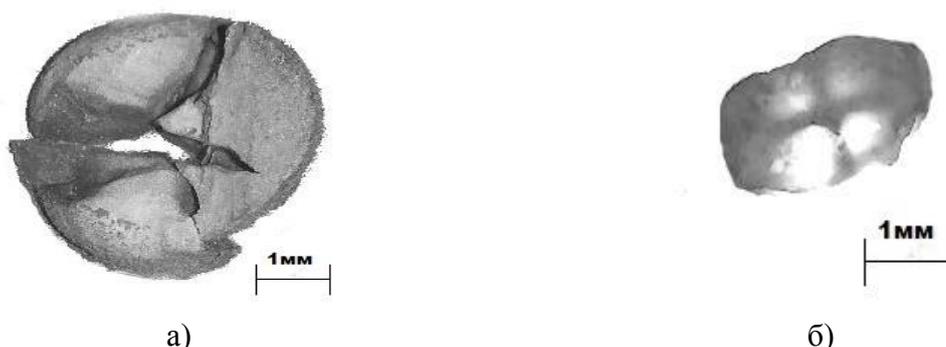


Рис.2 Вид образцов: а) образец, спечённый в печи шахтной печи ; б) образец, спечённый в индукционной печи.

Образец (б) имеет светло серый цвет, во время спекания при температуре близкой к 1950°C образец потерял часть своей массы (порядка 60-70%), мы связываем такой результат с образованием газовой фазы Al₂O и отсутствием давления инертного газа.

Данный образец имеет количество целевой фазы близкой к 80%, и плотность порядка 79% от теоретической, такой результат был достигнут при выдержке порядка 10 – 12 часов, с температурой 1750°C. В сравнение с прошлой работой [6] данный результат является наилучшим.

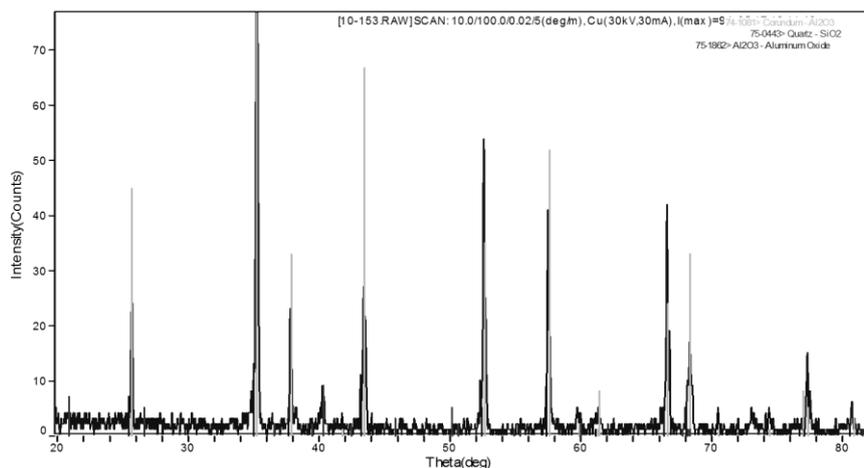


Рис.3 Дифрактограмма образца полученного в вакуумной печи сопротивления.

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы: нагрев в индукционной печи оказался эффективнее; следует оценить влияние скорости нагрева на образование фазы оксинитрида алюминия и его спекаемость. Азота в составе смеси порошков не достаточно для образования фазы оксинитрида, камеру печи следует продувать инертным газом (азотом), для прохождения необходимой реакции.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кингери У. Д. Введение в керамику. – 1967.
2. McCauley J. W., Corbin N. D. Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminum oxynitride spinel (ALON) //Journal of the American Ceramic Society. – 1979. – Т. 62. – №. 9-10. – С. 476-479.
3. McCauley J. W., VIECHNIC. DJ. REACTION STUDIES IN $Si_3N_4-Al_2O_3$ SYSTEM //AMERICAN CERAMIC SOCIETY BULLETIN. – 735 CERAMIC PLACE, PO BOX 6136, WESTERVILLE, OH 43081-6136 : AMER CERAMIC SOC, 1974. – Т. 53. – №. 8. – С. 620-620.
4. Патент РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. Плазменная установка для получения нанопорошков Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. 27.11.2007.
5. Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В., Ризаханов Р.Н., Цветков Ю.В., Литвинова И.С., Бармин А.А. Синтез наноразмерных порошков диоксида циркония и композиций на его основе в термической плазме электродугового плазмотрона // Перспективные материалы, 2015. №4. С.49-60.
6. Просвирнин Д. В. и др. Влияние режима реакционного спекания на свойства керамики на основе оксинитрида алюминия //Материаловедение. – 2017. – №. 10. – С. 45-48.

**ОТКРЫТАЯ ПОРИСТОСТЬ И МИКРОГЕОМЕТРИЯ ПОВЕРХНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
OPEN POROSITY AND MICROGEOMETRY OF THE SURFACE OF MODIFIED WEAR
RESISTANT COATINGS**

Лебедев Д.И.

Lebedev D.I.

*Россия, Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН,
uranhai@rambler.ru*

Одной из основных характеристик порошковых покрытий является их пористость с размерами пор в весьма широком диапазоне $\sim 10^{-8} - 10^{-4}$ м. В износостойких покрытиях высокий уровень пористости с крупными порами ухудшает характеристики прочности и твердости, что приводит к снижению износостойкости. С другой стороны, при трении скольжения смазочное вещество, заполняющее мелкие поры покрытия, равномерно распределяется по контактными поверхностям трения. Это приводит к положительному эффекту по износостойкости - снижению коэффициента трения и интенсивности изнашивания. Широкий диапазон размеров пор обеспечивает большие возможности управления физико-механическими и триботехническими свойствами износостойких покрытий. Этим определяется несомненная актуальность исследования пористости газотермических покрытий с учетом их состава, содержания, технологических режимов нанесения и др.

Объектами исследования в работе являются износостойкие покрытия, полученные электродуговой металлизацией порошковой проволоки с тугоплавкими добавками корунда Al_2O_3 (разработка Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН) [8], проволоки с добавками вольфрама W и тантала Ta, а также оплавленные газопламенные покрытия с ультрадисперсными модифицирующими добавками шпинелей кобальта и меди.

Порошковая проволока, содержащая тугоплавкий оксид Al_2O_3 , состоит из стальной оболочки с шихтой из смеси порошков феррохрома и оксида алюминия следующего состава: углерод 0,47 - 0,51% масс.; хром 2 - 4% масс.; оксид алюминия 10 - 15% масс.; железо - остальное. Диаметр порошковой проволоки равен 2,0 мм; начальный коэффициент заполнения составляет $\sim 0,35-0,4$. Покрытия с тугоплавкими добавками корунда Al_2O_3 нанесены на установке электродуговой металлизации ЭДУ-500 («Вега-1», г. Комсомольск-на-Амуре) при следующих технологических режимах (табл. 1).

Таблица 1. Технологические режимы электродуговой металлизации покрытий с тугоплавкими добавками корунда

№ режима	Напряжение дуги U, В	Ток дуги I, А	Дистанция напыления L, мм
3	30	280-300	130
6	35	280-300	130
9	40	280-300	130

В порошковых проволоках с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta варьировалось содержание модификаторов в шихте - W (0,1%, 0,3% и 1%, масс.) и Ta (0,1%, 0,3% и 1%, масс.); основу порошкового материала представляет промышленный порошок ПГСП-4 системы Ni-Cr-B-Si; проволоки имеют диаметр 1,92мм. Покрытия с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta нанесены также на установке «ЭДУ-500» при технологических режимах: ток дуги - 200-220А, напряжение 38-40В, дистанция напыления 150-180 мм; толщина покрытий составляет 0,8-1,2мм.

Напыление и оплавление покрытий с ультрадисперсными добавками шпинелей кобальта (0,2 % масс.) и меди (0,2 % масс.) проводилось газовой горелкой «Mogul-9» (расход C_2H_4 - 12 л/мин; расход O_2 - 18 л/мин; расход порошка - 8 кг/ч; дистанция напыления - 100 мм). Основу порошкового материала покрытия также представляет промышленный порошок ПГСП-4

системы Ni-Cr-B-Si.

Для проведения измерений были изготовлены цилиндрические и прямоугольные образцы с покрытием на торцевой стороне. Определение открытой пористости газотермических покрытий проводилось методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 9.304-87 [5].

При использовании данного метода, основным фактором, определяющим его точность, является степень насыщения открытых пор покрытия рабочей жидкостью. Применение керосина, обладающего высокой проникающей способностью, в качестве пропитывающей жидкости позволяет исключить дополнительные операции пропитки, необходимые при использовании других жидкостей [4, 6-7]. Поэтому в работе в качестве рабочей пропитывающей жидкости открытых пор покрытия был использован керосин.

Взвешивание образцов на воздухе и в жидкой среде проведены на электронных весах с точностью до 0,0001 г.

Шероховатость покрытий была измерена профилометром SurfTest SJ-201P (Mitutoyo, Япония).

Определение открытой пористости газотермических покрытий проводилось методом гидростатического взвешивания. При использовании данного метода, основным фактором, определяющим его точность, является степень насыщения открытых пор покрытия рабочей жидкостью. Применение жидкости, обладающей высокой проникающей способностью, позволяет исключить дополнительные операции пропитки, необходимые при использовании других жидкостей. Поэтому в работе в качестве рабочей пропитывающей жидкости открытых пор покрытия был использован керосин.

Открытая пористость определялась по следующей формуле:

$$P = \frac{(m_2 - m)\rho_0}{(m_2 - m_1)\rho_0 - m_0\rho_{ж}} \cdot 100\%$$

где m – масса сухого образца с покрытием на воздухе; m_0 – масса подложки; m_1 – масса пропитанного образца с покрытием в жидкости; m_2 – масса пропитанного образца с покрытием на воздухе; ρ_0 – плотность подложки; $\rho_{ж}$ – плотность пропитывающей жидкости (керосина). В табл. 2 приведены результаты измерения открытой пористости покрытий с тугоплавкими добавками корунда, напыленных при разных технологических режимах (табл.1).

Таблица 2. Результаты измерения открытой пористости покрытий с тугоплавкими добавками корунда

№ режима	П, %	Ra, мкм	Rq, мкм	Rz, мкм
3	3,02	0,76	1,15	6,16
6	1,64	0,41	0,5	2,49
9	1,97	0,92	1,21	5,96

Как видно из табл. 2, что уровень открытой пористости и шероховатости газотермического покрытия существенно зависит от изменений технологических режимов его получения, содержания модификаторов и последующей термической обработки. Наименьшее значение 1,64% открытой пористости и параметров шероховатости Ra, Rq и Rz наблюдается у покрытия с добавками корунда, полученного при технологическом режиме №6. При незначительном снижении напряжения дуги (до $U=30В$) открытая пористость покрытия увеличивается практически вдвое, рост напряжения дуги до 40В также повышает пористость до $\approx 2\%$ (табл. 2). Также высокие значения параметров шероховатости наблюдаются у покрытий, полученных при режимах № 3 и №9.

На рис. 1 приведены характерные макроструктуры покрытий с тугоплавкими добавками Al_2O_3 , полученных при различных технологических режимах металлизации. Следует отметить, что модифицирующие добавки корунда являются тугоплавкими, температура плавления Al_2O_3 составляет 2050°C. Поэтому в процессе электродуговой металлизации

частицы корунда (особенно крупные) только частично расплавляются. Из рис. 1 видно, что во всех покрытиях наблюдается наличие оксидных пленок и пор на границах деформированных частиц (сплэтов) и поры неправильной формы, образованные на границах нескольких частиц, вследствие их неплотной укладки. Высокая пористость покрытия, полученного по режиму №3 (табл. 1), определяется большими размерами таких пор сложной формы (рис. 1,а). Сопоставимость значений пористости покрытий, полученных по режимам №6 и №9, подтверждается относительной схожестью их макроструктуры (рис. 1,б,в). Следует отметить, что формирование таких пор (с очень широким диапазоном размеров) во всем объеме покрытия приводит к их выходу на поверхность, т.е. образованию открытой пористости.

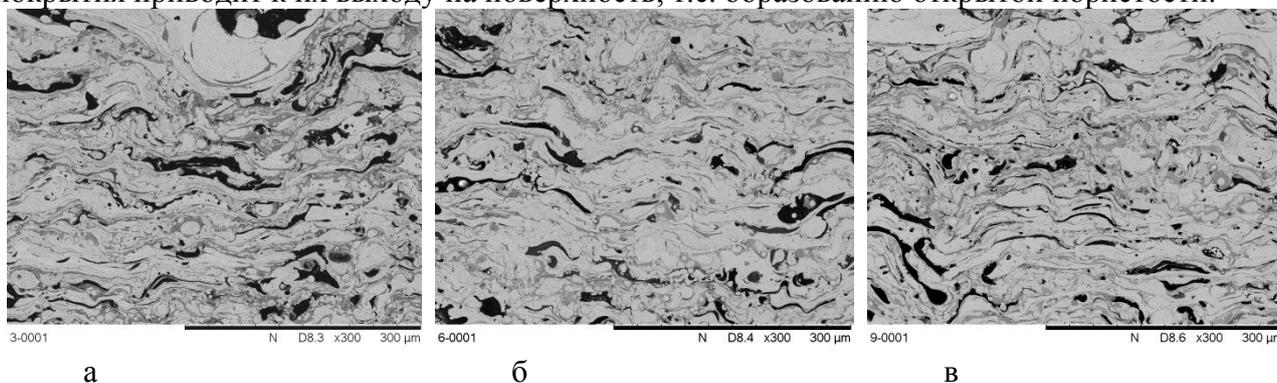


Рис.1 Макроструктура покрытий с тугоплавкими добавками Al_2O_3 , полученных при различных технологических режимах (табл. 1): а – №3; б – №6; в– №9.

В табл. 3 приведены результаты измерения открытой пористости и шероховатости покрытий с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta. Как видно из таблицы, при увеличении содержания модифицирующих добавок от 0,1% до 1% масс., пористость и параметры шероховатости обоих видов покрытий изменяется немонотонным образом. Для покрытий с вольфрамом уровень пористости составляет от $\approx 4,9\%$ до $\approx 8,7\%$, максимальное значение размаха профиля $Rz=46,26$ при содержании W-0,3%. Пористость покрытий с танталом - от $\approx 5,9\%$ до $\approx 7,8\%$, максимальное значение размаха профиля $Rz=34,38$ при содержании Ta – 0,1%.

Таблица 3. Результаты измерения открытой пористости покрытий с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta

Модификатор	П, %	Ra, мкм	Rq, мкм	Rz, мкм
W (0,1%)	4,87	4,62	5,85	25,77
W (0,3%)	8,67	8,39	10,56	46,26
W (1%)	7,48	3,53	4,46	21,21
Ta (0,1%)	7,85	3,69	7,23	34,38
Ta (0,3%)	5,94	3,26	4,24	20,48
Ta (1%)	6,73	5,76	7,25	31,95

На рис. 2 приведены изображения структуры покрытий с модифицирующими добавками вольфрама W и тантала Ta. Видно, что газотермические покрытия обоих видов имеют неоднородную слоистую структуру, состоят из наложенных друг на друга расплавленных частиц порошковой проволоки с прослойками оксидных пленок между ними. Поры, как и в случае покрытия с модифицирующими добавками корунда (рис. 1), образуются на границах и стыках наложенных расплавленных и оплавленных частиц (рис. 2).

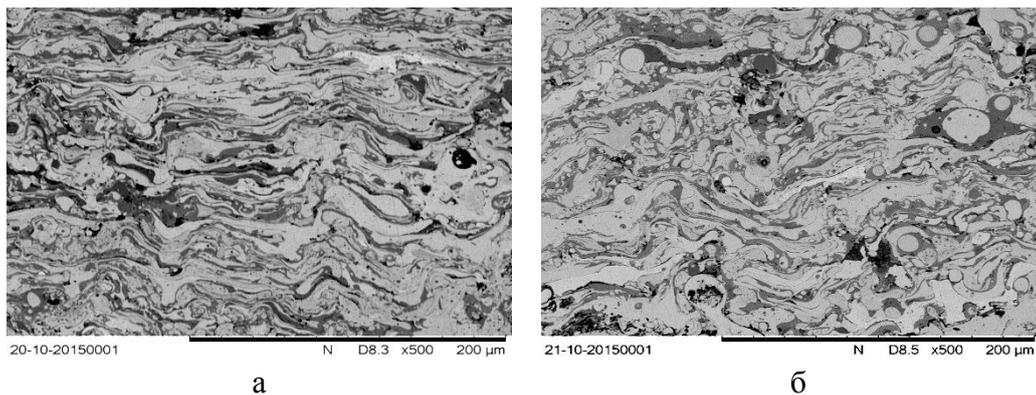


Рис.2 Структура покрытий с модифицирующими добавками вольфрама *W* и тантала *Ta*: а – *W* (1%); б – *Ta* (0,1%).

В работе проведены измерения пористости газопламенных покрытий с ультрадисперсными добавками шпинелей CoAl_2O_4 и CuAl_2O_4 . Вследствие меньшей температуры горения газовой горелки по сравнению с температурой электрической дуги, структура газопламенных покрытий формируется с большим уровнем пористости. Поэтому целесообразным является последующее оплавление газопламенных покрытий с целью улучшения их структуры.

Покрытия с ультрадисперсными добавками шпинелей CoAl_2O_4 и CuAl_2O_4 были подвергнуты оплавлению дополнительной обработкой газовой горелкой и далее, в термической печи. Как показали исследования, после оплавления структура газопламенных покрытий становится однородной, межчастичные поры практически отсутствуют. Измерения методом гидростатического взвешивания не обнаружили открытой пористости оплавленных покрытий в пределе точности метода, которая составляет $\approx 0,4\%$ [4,5].

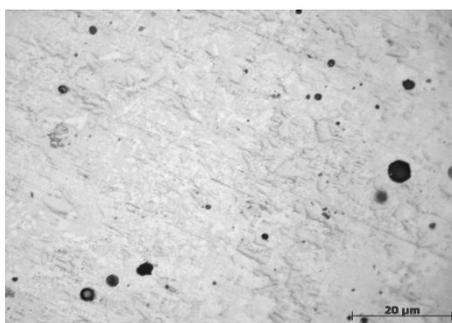


Рис.3 Структура оплавленного газопламенного покрытия с ультрадисперсными добавками $CoAl_2O_4$.

На рис. 3 приведено изображение структуры оплавленного покрытия с модифицирующими добавками шпинели $CoAl_2O_4$. Наблюдается содержание неметаллических включений в покрытии, расположенных по границам частиц, формирующих покрытие при напылении, и сохраняющих свою форму при оплавлении. Эти включения представляют собой конгломерат частиц ультрадисперсных добавок, пропитанный флюсом, образующимся при оплавлении. Наличия поровых пространств или прослоек практически не наблюдается или их содержание предельно минимально; отдельные внутренние поры не имеют сообщения с поверхностью (рис. 3). Таким образом, последующим оплавлением газотермических покрытий системы Ni-Cr-B-Si можно практически устранить их открытую пористость.

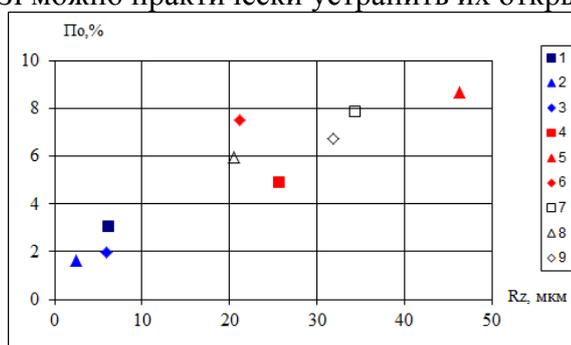


Рис.4 Взаимосвязь открытой пористости и шероховатости: 1-оксид Al_2O_3 , режим №3; 2-оксид Al_2O_3 , режим №6; 3-оксид Al_2O_3 , режим №9; 4-W (0,1%); 5-W (0,3%); 6- W (1%); 7-Ta (0,1%); 8-Ta (0,3%); 9-Ta (1%).

На рис. 4. приведены результаты зависимости размаха профиля Rz поверхности модифицированных покрытий. Как видно из таблицы 2 и рисунка 4, параметры шероховатости износостойких покрытий зависят от количественного значения пористости. Наименьшее значение открытой пористости (1,64%) и параметров шероховатости наблюдается у покрытия №6 с добавками корунда Al_2O_3 , наибольшее значение открытой пористости (8,67%) и параметров шероховатости у покрытия с упрочняющими добавками вольфрама W (0,3%), также в других покрытиях наблюдается высокие значения параметров шероховатости и пористости, что показывает взаимосвязь открытой пористости и шероховатости.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований Н.Ф. Стручкова.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Хасуи А., Моригаки О. Наплавка и напыление. – М.: Машиностроение, 1985. – 240 с.
2. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белашенко В.Е., Солоненко О.П., Сафиуллин В.А. Нанесение покрытий плазмой.–М.: Наука, - С. 1990.–408.
3. Бороненков В.Н., Коробов Ю.С. Основы дуговой металлизации. Физико-химические закономерности. - Екатеринбург.: Издательство Уральского университета, 2012. – С. 268.
4. Исакаев Э.Х., Мордынский В.Б., Подымова Н.Б., Сидорова Е.В., Школьников Е.И. Определение пористости газотермических покрытий // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №5. – С. 71-77.

5. ГОСТ 9.304-87 Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля. вед. 01.07.89. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – С. 10.
6. Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И. Методы исследований материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий. – М.: Мир, 2004. – С. 384.
7. Рогожкин В.М., Акимова Л.В., Смирнов Ю.В. Определение пористости напыленных покрытий методом гидростатического взвешивания // Порошковая металлургия. – 1980. – №9(213). – С. 42-46.
8. Порошковая проволока для получения покрытий: патент 2048273 Рос. Федерация. № 93019989/02; заявл. 14.04.1993; опубл.20.11.1995, Бюл. № 32. – С. 3.

ВЛИЯНИЕ НАНОВОЛОКОН Al_2O_3 НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ
EFFECT OF Al_2O_3 NANOFIBERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF ZrO_2 -BASED COMPOSITES PRODUCED BY SPARK PLASMA SINTERING

Леонов А.А.^{1,2}, Толкачев О.С.¹, Пайгин В.Д.¹, Алишин Т.Р.¹
 Leonov A.A., Tolkachev O.S., Paygin V.D., Alishin T.P.

¹ Россия, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
 laa91@tpu.ru

² Россия, Институт сильноточной электроники СО РАН

Диоксид циркония, стабилизированный 3 мол.% Y_2O_3 (3YSZ) широко применяется для изготовления изделий медицинского назначения, благодаря достаточно высокой вязкости разрушения, прочности, химической инертности и биосовместимости. Внутренние механические свойства 3YSZ обусловлены мартенситным превращением тетрагональной модификации диоксида циркония, в стабильную моноклинную модификацию, которое сопровождается увеличением удельного объема материала, что приводит к диссипации энергии распространяющейся трещины [1]. Однако при определенных условиях эксплуатации, например, при длительном использовании изделий из диоксида циркония *in vivo*, может происходить спонтанное фазовое превращение $t \rightarrow m$, которое инициируется во влажной среде, что приводит к ухудшению механических свойств и ухудшению поверхности материала. Повысить механические свойства и сдержать спонтанное фазовое превращение можно путем введения в матрицу 3YSZ частиц второй фазы. Если вторая фаза представляет собой вискеры или волокна, то упрочнение будет реализовываться намного эффективнее, чем при упрочнении дисперсными частицами. Нановолокна (НВ) Al_2O_3 являются перспективным материалом для упрочнения 3YSZ, т.к. оксид алюминия обладает химической и термической стабильностью, высокой твердостью и износостойкостью [2]. Цель данной работы – исследовать влияние относительного содержания нановолокон Al_2O_3 на физико-механические свойства композитов на основе 3YSZ, синтезированных электроимпульсным плазменным спеканием.

Нанопорошок диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия коммерческой марки Tosoh (Япония), использовали в качестве матричной составляющей. Армирующей добавкой являлись нановолокна оксида алюминия Fibrall (OCSiAl, Россия). Смешивание исходных компонентов и приготовление композиционных смесей осуществляли по методике, описанной в работах [3, 4]. Относительное содержание НВ в композитах составляло 1, 5 и 10 мас.%. Электроимпульсным плазменным спеканием (SPS-515S, Syntex Inc., Япония) получали композиты с нановолокнами и керамику 3YSZ. Спекание проводили при следующих условиях: температура спекания 1500 °С, скорость нагрева 100 °С/мин, время выдержки при максимальной температуре 10 мин, давление прессования 40 МПа. Спеченные образцы подвергались шлифовке и полировке на шлифовальном станке EcoMet™ 300 Pro

(Buehler, Германия). Плотность полученных образцов определяли гидростатическим взвешиванием. Относительную плотность образцов рассчитывали по правилу смесей, используя следующие теоретические плотности: $6,10 \text{ г/см}^3$ – для 3YSZ и $3,99 \text{ г/см}^3$ для НВ Al_2O_3 [5]. Микроструктура анализировалась сканирующей (JSM-7500FA, JEOL, Япония) и просвечивающей (JEM-2100F, JEOL, Япония) электронной микроскопией. Микротвердость H_V определяли на микротвердомере ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке 4,9 Н. Для получения достоверных данных отпечатки наносились вдоль линии с шагом 0,5 мм. Для каждого образца было сделано по 26 измерений. Трещиностойкость или критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} измеряли на твердомере ТП-7Р-1 (ЗИП, СССР) при нагрузке 49 Н. Трещиностойкость K_{IC} оценивалась по уравнению Anstis [6].

На рис. 1а представлено ПЭМ изображение исходных НВ Al_2O_3 , из которого видно, что нановолокна имеют игольчатую форму, их диаметр может достигать 15 нм. На рис. 1б представлено СЭМ изображение композиционной смеси с 5 мас.% НВ, из которого видно, что нановолокна хаотично ориентированы и достаточно однородно распределены среди наночастиц матричной составляющей. Однако следует отметить, что в порошке присутствуют и лентообразные агрегаты нановолокон, которые до конца не разрушились в процессе смешивания НВ с нанопорошком 3YSZ.

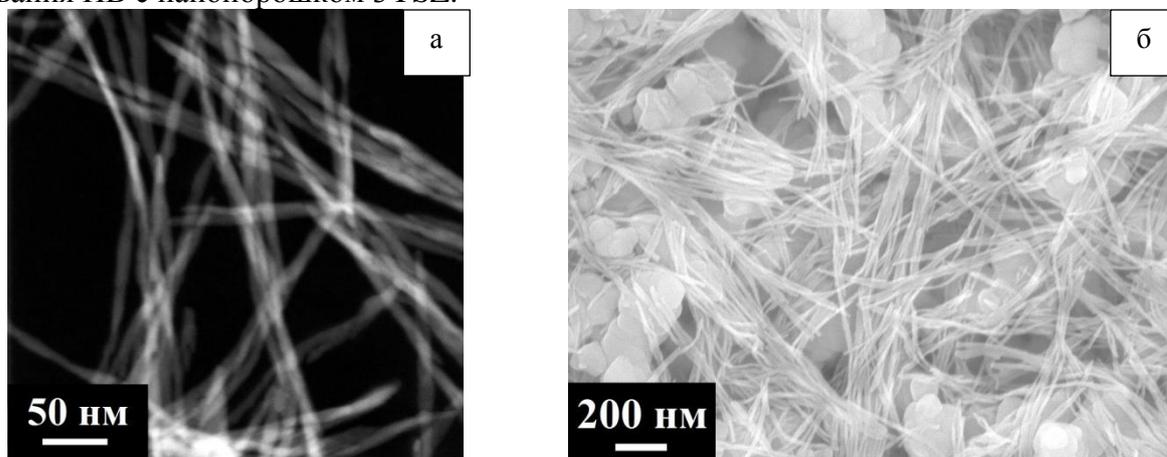


Рис.1 ПЭМ изображение показывающее морфологию нановолокон Al_2O_3 (а) и СЭМ изображение порошковой композиционной смеси 3YSZ + 5 мас.% НВ Al_2O_3 (б).

На рис. 2а показана микроструктура композита с 10 мас.% НВ. Видно, что в матрице присутствуют зерна оксида алюминия нерегулярной формы, в некоторых случаях сложной вытянутой формы [7]. В структуре могут встречаться и более крупные зерна Al_2O_3 , микронных размеров (рис. 2а, помечено стрелкой). Было обнаружено (рис. 2б), что такие крупные зерна могут достигать в длину более 10 мкм.

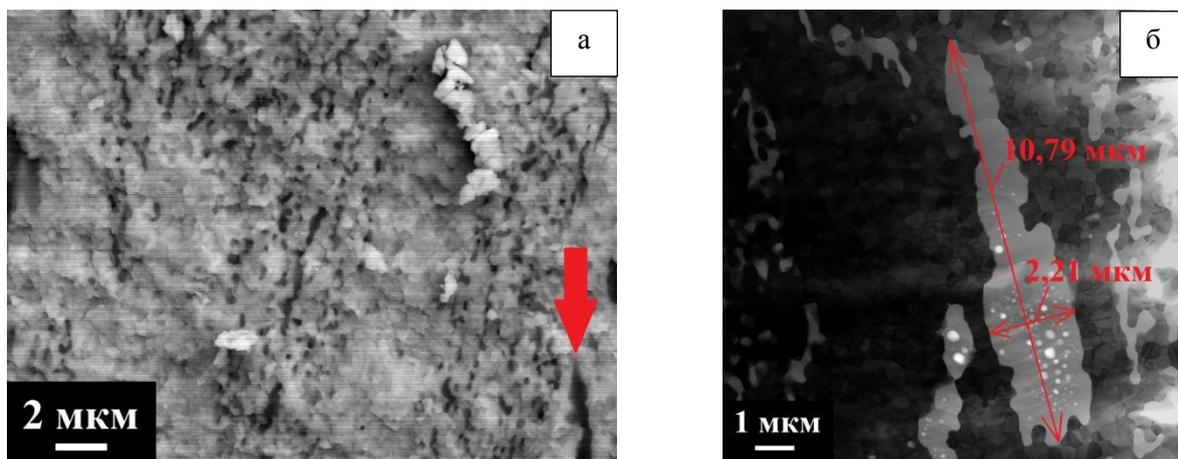


Рис.2 СЭМ изображение (а) и ПЭМ изображение (б), показывающие микроструктуру композита 3YSZ + 10 мас.% НВ Al₂O₃.

Из таблицы 1 видно, что добавление НВ способствует повышению относительной плотности. Это обусловлено тем, что в процессе спекания в нановолокнах происходит фазовый переход, который приводит к интенсификации спекания композиционного материала. Данный эффект наблюдался в аналогичных композитах, полученных свободным спеканием [8].

Микротвердость образцов плавно повышается с 14,10 ГПа до 15,36 ГПа при увеличении содержания Al₂O₃ до 10 мас.% (табл. 1). Повышение микротвердости композитов в первую очередь связано с повышением относительной плотности. Кроме того, поскольку в структуре композита присутствуют зерна оксида алюминия, которые отличаются от зерен матрицы размером, формой, ориентацией, фазовым составом и, следовательно, свойствами, то такая структура будет обладать повышенными механическими свойствами.

Таблица 1. Свойства исследуемых образцов

Образец	$\rho_{отн}, \%$	$H_v, \text{ГПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
3YSZ	98,26	14,10±0,28	3,96±0,10
3YSZ+1% НВ	99,72	14,60±0,34	4,88±0,25
3YSZ+5% НВ	100,00	14,64±0,44	4,28±0,23
3YSZ+10% НВ	99,94	15,36±0,47	4,14±0,35

Значения трещиностойкости композитов находится в диапазоне 4,14 – 4,88 МПа*м^{1/2}, что выше значений для керамики 3YSZ без добавок (3,96 МПа*м^{1/2}). Зерна Al₂O₃ присутствующие в композите (рис. 3, красные стрелки) ответственны за повышение трещиностойкости композитов. При столкновении кончика трещины с зерном Al₂O₃ происходит разрушение этого зерна и вытягивание его из матрицы (рис.3, синие стрелки), вследствие чего возникает зигзагообразное распространение трещины. Все эти явления способствуют поглощению энергии трещины, что повышает трещиностойкость. Так для композита с 1 мас.% НВ наблюдается повышение трещиностойкости на 23 %, по сравнению с керамикой без добавок.

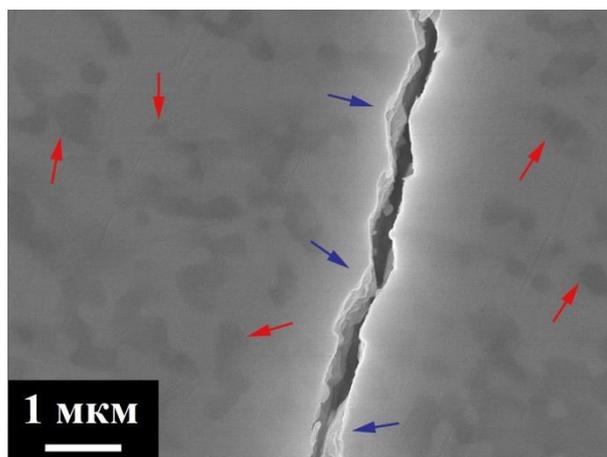


Рис.3 СЭМ изображение, показывающее трещину в композите.

Выводы. Показано, что введение нановолокон Al_2O_3 в керамику 3YSZ способствует повышению относительной плотности. Установлено, что увеличение относительного содержания НВ в композитах приводит пропорциональному повышению микротвердости. Трещиностойкость композита с 1 мас.% НВ Al_2O_3 возрастает на 23 % по сравнению с неармированной керамикой 3YSZ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00763 мол_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R., The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends // J. Am. Ceram. Soc., 2009, V. 92, P. 1901-1920.
2. Abdullah M., Ahmad J., Mehmood M., Effect of sintering temperature on properties of Al_2O_3 whisker reinforced 3 mol% Y_2O_3 stabilized tetragonal ZrO_2 (TZ-3Y) nanocomposites // Compos. Part B, 2012, V. 43, P. 1785-1790.
3. Леонов А.А., Получение композитных порошков $\text{ZrO}_2/\text{ОУНТ}$ и $\text{ZrO}_2/\text{нановолокна } \text{Al}_2\text{O}_3$ // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, Томск, 21-24 Мая 2018. – Томск: ТПУ, 2018. С. 90-91.
4. Leonov A., Effect of alumina nanofibers content on the microstructure and properties of ATZ composites fabricated by spark plasma sintering // Materials Today: Proceedings, 2019, V. 11, P. 66-71.
5. Abden M.J., Afroze J.D., Mamun M.A., Haque M.M., Microstructure and mechanical properties of ZrO_2 -40 wt% Al_2O_3 composite ceramics // Mater. Express, 2014, V. 4, P. 317-323.
6. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.N., Marshall D.B., A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I. Direct crack measurements // J. Am. Cer. Soc., 1981, V. 64, P. 533-538.
7. Леонов А.А., Пайгин В.Д., Толкачëв О.С., Алишин Т.Р., Структурно-фазовые превращения нановолокон оксида алюминия // Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения: сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции, Томск, 26-30 ноября 2018. – Томск: ТПУ, 2018. С. 64-66
8. Толкачëв О.С., Леонов А.А., Алишин Т.Р., Пайгин В.Д. Формирование структуры композитной керамики на основе ZrO_2 и нановолокон Al_2O_3 при свободном спекании // Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения: сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции, Томск, 26-30 ноября 2018. – Томск: ТПУ, 2018. С. 239-241.

**РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ СОСТАВОВ ПРИРОДНОЛЕГИРОВАННЫХ
ЧУГУНОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ И МАШИНОСТРОЕНИЯ, ПОДВЕРГНУТЫХ
ТЕРМОВРЕМЕННОЙ И ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНО-
ПУЛЬСИРУЮЩЕГО РАФИНИРОВАНИЯ**

**DEVELOPMENT OF OPTIMAL FORMULATIONS OF NATURAL ALLOYED CAST IRONS
FOR METALS AND ENGINEERING, AND THERMAL TREATMENT SUBJECT TO SECONDARY
TREATMENT BY THE METHOD OF RESONANCE-INTERMITTENT REFINING**

Лубяной Д.А.^{1,2}, Шевченко С.Ю.³, Лубяной Д.Д.⁴, Маркидонов А.В.⁵, Зварыч Е.Б.²
Lubyanoi D.A., Shevchenko S. Yu., Lubyanoi D.D., Markidonov A.V., Zvarych E. B.

¹Россия, АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»,
lubjanou@yandex.ru

²Россия, Филиал Кузбасского Государственного Технического университета им. Т.Ф.
Горбачева в г. Новокузнецке

³Россия, МГТУ им. Н. Ух. Вахтанг г. Москва

⁴Россия, ООО «Кузнецкое литье», г. Новокузнецк

⁵Россия, Новокузнецкий институт (филиал) федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования "Кемеровский государственный
университет"

В работе [1] рассмотрена подготовка расплава для получения изделий из термостойких чугунов, как отмечено выше, расплав чугуна очищен от серы, стабилизирован на определенном уровне по содержанию кислорода, водорода, азота. Термовременная обработка в заданных пределах расплава позволила получить расплав с наиболее благоприятной для конкретной марки чугуна структурой чугуна [2]. Продувка чугуна аргоном или азотом позволила рафинировать чугун от газов и включений спелистого графита, измельчать графитные включения до требуемых размеров повысить прочностные свойства чугуна (таблица 1) без присадок дополнительных легирующих добавок.

Таблица 1. Изменение механических свойств доменного чугуна

Вид обработки	Предел прочности, (МПа)
Продувка азотом методом резонансно-пульсирующего рафинирования	130...170
Без продувки	91...105

Титан и ванадий, попадающие в чугун с шихтовыми материалами, микролегируют чугун и по механизму [3, 4], позволяют нейтрализовать вредное влияние фосфора в термостойких чугунах, а также . Все это позволило перейти к разработке химического состава экономнолегированных чугунов для отливок с повышенными эксплуатационными свойствами.

Наибольший эффект при этом данной технологии достигается при обработке азотом доменного природнолегированного титаном и ванадием чугуна. При данной технологии в объеме металла образуются эндогенные карбонитриды титана и ванадия на наноуровне, которые и служат подложками для образования мелкого графита. Данные включения представлены на рисунке 1. Обработка металла по данной технологии позволила за счет существенного изменения механических свойств основы чугуна снизить количество легирующих добавок, отливать отливки из экономнолегированного чугуна. Применение этой технологии позволило значительно улучшить микроструктуру изделий из чугуна, повысить и стабилизировать стойкость сменного сталеразливочного оборудования из доменного чугуна.

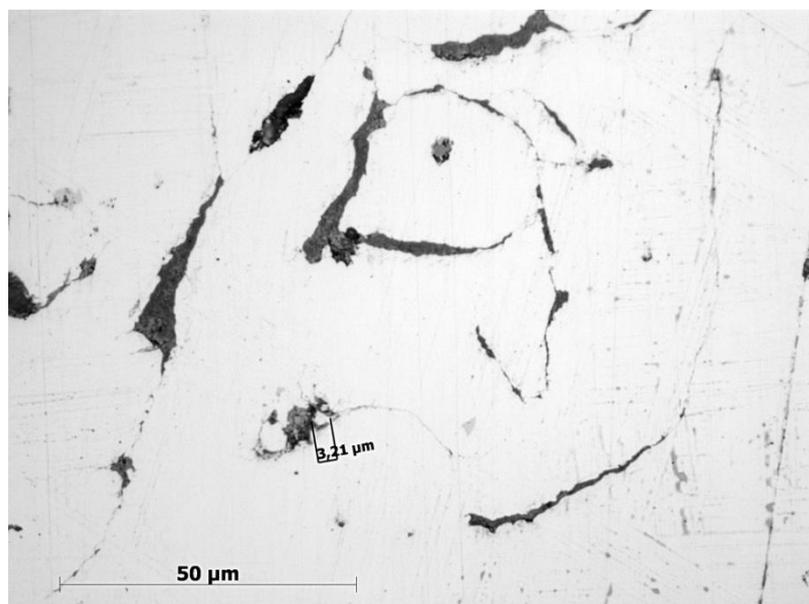


Рис.1 Подложка карбонитридов инициирует образование графита.

В цехе изложниц из доменного чугуна в настоящее время отливают сквозные, глуходонные изложницы и изложницы массой до 42 т для отливки кузнечных слитков (рис 2). Для повышения стойкости сквозных изложниц, выходящих из строя по размыву дна, необходимо повышать прочность чугуна легированием марганцем и модифицированием ферросилицием, для повышения стойкости сквозных изложниц против трещин необходимо повысить термостойкость чугуна изложниц, снизив при этом в структуре чугуна количество междендритного графита и устранив цементит в структуре чугуна, для чего необходимо снизить легирование чугуна марганцем. Изложницы, как сквозные, так и глуходонные, отливаются из одного ковша с одинаковым химическим составом (таблица 2).

Таблица 2. Химический состав чугуна для отливки изложниц и шлаковых чаш

Углерод %	Кремний %	Марганец %	фосфор	Сера	хром	Титан, Ванадий %
Не регламентуется	0,6-1,3(изложн.)	0,45 - 1,0	не более%			0,03-0,20 (оптимум 0,06-0,12)
	0,9-1,3 (шлаковые чаши)		0,3	0,05	0,1	

Поэтому при выборе химического состава чугуна руководствуются тем, какой тип изложниц преобладает при заливке форм изложниц и экономическим эффектом от экономии ферросплавов при подготовке чугуна под заливку изложниц. Вследствие того, что при производстве изложниц на ОАО «ЗСМК» преимущественно отливаются сквозные изложницы, а также с учетом экономии ферросилиция и силикомарганца изложницы стараются отливать из чугуна по содержанию кремния и марганца преимущественно с нижними значениями этих элементов, указанными в таблице 2.



Рис.2 Крупная изложница для кузнечных слитков энергетического машиностроения из доменного передельного чугуна массой 42 т.

Изложницы разного типа могут отливаться из одного ковша, поэтому химический состав чугуна зависит от преобладающего типа. Для улучшения микроструктуры чугуна применяют продувку азотом методом резонансно-пульсирующего рафинирования (РПР) [4]. Сущность такого рафинирования заключается в наложении на металл колебаний путем пульсирующего дутья, в спектре которого имеется низкочастотная составляющая, совпадающая с собственной частотой колебаний металла в ковше. Применение данной сравнительно простой технологии, как показал многолетний опыт ее практического использования, позволяет значительно повысить качество литья. Эти работы позволили существенно повысить качество изделий, разработать составы экономно легированных чугунов (таблица 2), обеспечивающих существенное снижение расхода ферросплавов. После эксплуатации изложницы из доменного чугуна разбиваются в бойных ямах, а образующийся бой изложниц используется в качестве шихты в индукционных печах.

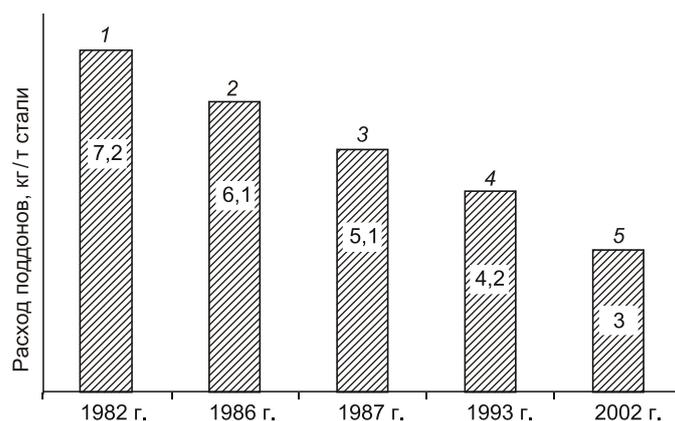


Рис.2 Динамика снижения расхода поддонов для сквозных изложниц на ЗСМК: 1 – вагранка (ферритный чугун); 2 – индукционная печь, переплав литейного передельного чугуна, без ТВО (феррито-перлитный чугун); 3 – индукционная печь, с ТВО (перлито-ферритный чугун); 4 – индукционная печь, с ТВО, продувка аргоном (перлитный низкомарганцовистый чугун); 5 – индукционная печь, с ТВО, экономно-легированный чугун (структура – перлит).

Таблица 3. Химический состав чугуна для производства термостойких отливок на ОАО «ЗСМК»

Группа сплава	Марка (или назначение) сплава	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ti %	V %	S, не более, %	P, %
Серый термостойкий чугун	Поддоны для изложниц и для разливки ферросплавов	3,6-3,8	1,8-2,0	0,4-0,8	не более 0,15	0,03-0,05	0,03-0,05	0,05	до 0,27
				0,4-0,75	не более 0,15	0,06-0,15	0,06-0,15		
	Экономно-легированный чугун для поддонов, крышек ковшей МНЛЗ	3,85-4,0	0,9-1,05	0,4-0,7	не более 0,15	0,02-0,05	0,02-0,05	0,05	0,1-0,2
					не более 0,15	0-0,15	0-0,15		

Из чугуна индукционной плавки получают поддоны, изложницы и крышки промежуточных ковшей МНЛЗ. Так в зависимости от химического состава и структуры чугуна повышена эксплуатационная стойкость поддонов сквозных изложниц и снижен их расход (рис. 3), значительно (до 300 плавов) повышена эксплуатационная стойкость крышек промежуточных ковшей сортовых МНЛЗ из экономнолегированного чугуна, повышена стойкость изложниц для кузнечных слитков. Химический состав чугуна изделий приведен в таблице 3.

После внедрения стальных каркасов, устанавливаемых в форму для поддона, стойкость поддонов повысилась, и их расход достиг в 2019 г. 2,7 кг на тонну стали. Таким образом, внедрение научных методик позволили снизить расход поддонов в 2,66 раза.

Вследствие того, что на комбинате преимущественно отливают сквозные изложницы, а также с учетом экономии ферросплавов, изложницы для кузнечных слитков и подобное оборудование стараются изготавливать из чугуна с низким содержанием марганца (0,45 – 0,8 %) и кремния (0,6 – 1,3 %), при этом углерод не регламентируется, $\leq 0,3$ % P, $\leq 0,05$ % S, $\leq 0,1$ % Cr, оптимальное содержание Ti и V равно 0,06 – 0,12 %.

В связи с этим для получения изложниц максимальной стойкости содержание титана и ванадия было ограничено 0,06- 0,12 %.

Снижение содержания титана и ванадия ниже этого предела отрицательно влияет на стойкость изложниц против разгара. Средняя эксплуатационная стойкость кузнечных изложниц при такой обработке достигает 50 наливов. Стойкость сквозных изложниц на комбинате достигла 90 наливов (в 2007-2016 г был на самом низком в СНГ уровне 11,98-12,05 кг на тонну стали) - это самый низкий расход изложниц в отрасли [12]. Фактически на предприятии достигнут технологический предел по стойкости изложниц для серого чугуна. Однако этим применение изложниц из чугуна с заданным содержанием титана и ванадия не ограничивается. После эксплуатации изложницы разбивают в копровом цехе и бой используется в качестве шихты в индукционных печах литейного цеха. Разработанные технологии [1-5] позволили комбинату освоить производство практически всех типов кузнечных изложниц массой до 42 т, позволяющие отливать кузнечные слитки для энергетического машиностроения массой до 70 тонн. Разработанные технологии позволили практически полностью изменить микроструктуру доменных чугунов, значительно повысить эксплуатационную стойкость изложниц, поддонов и суммарный их расход был снижен до уровня лучших мировых показателей [5].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Лубяной Д.А., Кустов Б.А., Новиков Н.И. и др. Эффективность современных способов повышения качества изделий из чугуна и развитие металлургических и машиностроительных предприятий в условиях конкуренции // Под ред. Лубяного Д.А. и к.э.н. Новикова Н.И. – Новосибирск: Изд-во ИЭОПП СО РАН. – 2004. – 131 с.
2. Цепелев В.С., Селянин И.Ф., Лубяной Д.А., Баум Б.А. и др. Термовременная обработка расплава чугуна // Сталь. – 1995. – №5. – С. 42-45.
3. Лубяной Д. А., Софрошенков А. Ф., Синявский И. А. др. Механизм нейтрализации вредного влияния фосфора в термостойких чугунных отливках // Изв. вузов. Черная металлургия. – 2000. – №12. – С. 29-31.
4. Лубяной Д. А., Софрошенков А. Ф., Синявский И. А. [и др.]. Технология нейтрализации вредного влияния фосфора в чугуне термостойких отливок // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1999. – № 10. – С. 47-50.
5. Лубяной Д.А., Мамедов Р.О., Переходов В.Г. Применение резонансно-пульсирующего рафинирования для повышения качества изделий из чугуна и стали., [и др.] / Проблемы черной металлургии и материаловедения //– 2018. – № 2. – С. 36-39.

21R-СИАЛОНОВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

21R-SIALON CERAMICS, OBTAINED BY HOT PRESSING

Лысенков А.С.¹, Столбова М.О.², Каргин Ю. Ф.¹, Плоких А.И.², Ким К.А.¹, Титов Д.Д.¹,
Гридин Д.В.³, Фролова М.Г.¹, Петракова Н.В.¹
Lysenkov A.S., Stolbova M.O., Kargin Yu.F., Plokhikh A.I., Kim K.A., Titov D.D., Gridin D.V.,
Frolova M.G., Petrakova N.V.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, toxa55@bk.ru

² Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

³ Россия, ООО «ПЛАТИНА»

Существует несколько типов Сиалонов: α ; β ; X; O¹; H; R [1-6]. Сиалоны представляют собой фазы состава Si-Al-O-N и связанные с ним системами. Они строятся из тетраэдров (Si, Al)(O, N)₄. Двойные соединения распределены по краям тетраэдра. Кроме того, все возможные комбинации, которые содержат четыре элемента, распределены в плоскости Si₃N₄-SiO₂-Al₂O₃-AlN, ее можно разделить на два равнобедренных треугольника, которые представляют собой тройные системы Si₃N₄-Al₂O₃-SiO₂ и Si₃N₄-Al₂O₃-AlN [7].

Из-за своей уникальной комбинации свойств: высокой прочности, износостойкости, огнеупорности, стойкости к окислению, сиалоны разрабатываются преимущественно для таких областей применения как огнеупорные изделия, газовые турбины, детали подшипников и инструменты для механической обработки [8-10].

Целью работы было получение методом горячего прессования 21R-Сиалоновой керамики на основе порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Технология СВС основана на инициировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния. Значительный тепловой эффект СВС-реакции взаимодействия азота с кремнием позволяют получать порошки с высоким выходом без подвода тепла от внешних источников [11].

В качестве исходных использовали коммерческие порошки 21R-Сиалона, полученные методом СВС (ООО «ПЛАТИНА»). Порошок 21R-Сиалона представлен хорошо закристаллизованными частицами со средним 0,5-1 мкм (рисунок 1). Удельная поверхность порошка - 12 м²/г. Фазовый состав порошков представлен на рисунке 2.

Порошок подвергли механоактивации в планетарной мельнице в течение 60 мин в среде изопропилового спирта. В качестве мелящих тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Высушенную смесь протирали через сито № 0063. Перед обжигом проводили дилатометрические исследования изучаемого порошка. На рисунке 3 представлена кривая непрерывной усадки 21R-Сиалона в интервале температур 20-1700 °С. Температура начала спекания 21R-Сиалона равна 1691 °С. Исходя из этой температуры последующие обжиги велись в интервале температур 1650-1800 °С с шагом 50 °С.

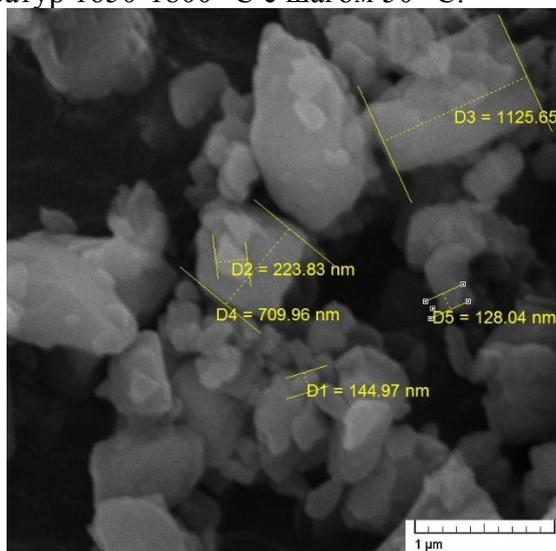


Рис.1 Электронное изображение исходного порошка 21R-Сиалона.

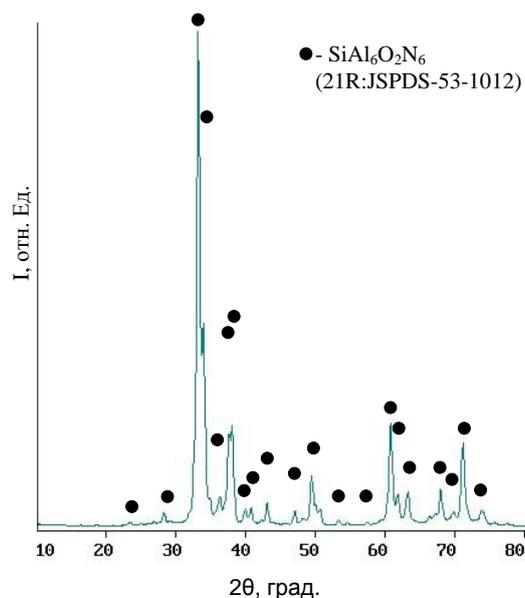


Рис.2 РФА порошка 21R-Сиалона.

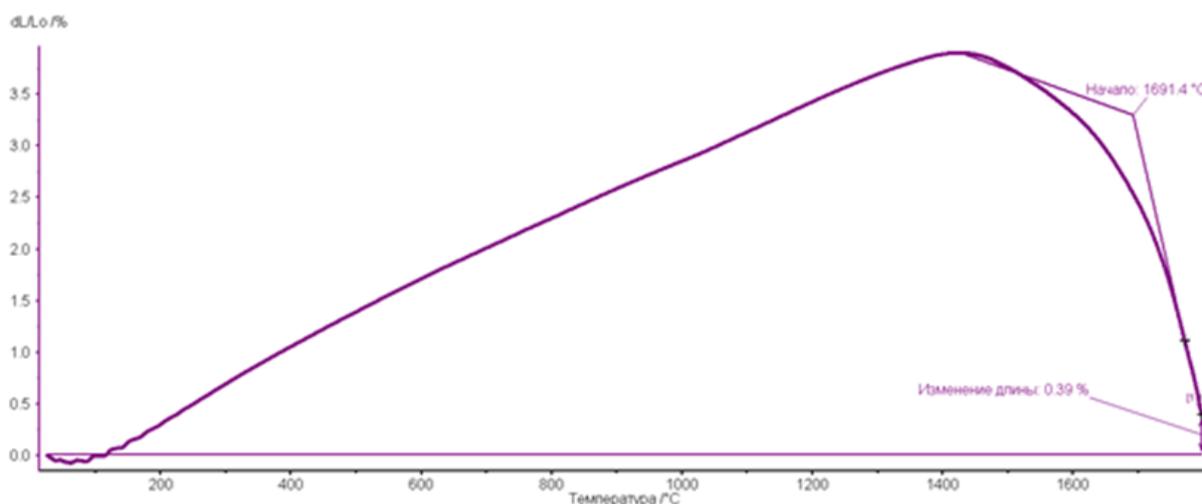


Рис.3 Кривая непрерывной усадки 21R-Сиалона в интервале температур 20-1700 °С.

Обжиги проводили в печи горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, USA) с изотермической выдержкой 60 минут при максимальной температуре, в среде азота в интервале температур 1650-1800 °С с максимальным удельным давлением 30 МПа. Полученные керамические образцы имели форму диска диаметром 25 мм.

В результате получена методом горячего прессования 21R-Сиалоновая керамика. Изучены фазовый состав, прочность, твердость и микроструктура полученных керамических образцов в зависимости от температуры обжига.

Работа проводилась в соответствии с государственным заданием №075-00746-19-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Izhevskiy V. A. et al. Progress in SiAlON ceramics //Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Т. 20. – №. 13. – С. 2275-2295.
2. Rosenflanz A. Silicon nitride and sialon ceramics //Current Opinion in solid state and materials science. – 1999. – Т. 4. – №. 5. – С. 453-459.
3. Li Q. et al. Effect of the starting AlN content on the phase formation and property of the novel in-situ fabricated X-SiAlON/BN composites //Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Т. 39. – №. 4. – С. 934-943.
4. Li H. X., Sun W. Y., Yan D. S. Mechanical properties of hot-pressed 12H ceramics //Journal of

- the European Ceramic Society. – 1995. – Т. 15. – №. 7. – С. 697-701.
5. Jack K. H. Sialons and related nitrogen ceramics //Journal of materials science. – 1976. – Т. 11. – №. 6. – С. 1135-1158.
 6. Wang P. L., Sun W. Y., Yan D. S. Formation and densification of 21R AlN-polytypoid //Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – Т. 20. – №. 1. – С. 23-27.
 7. Kovziridze Z. et al. Obtaining of SiAlON Composite via Metal-Thermal and Nitrogen Processes in the SiC-Si-Al-Geopolymer System //Journal of Electronics Cooling and Thermal Control. – 2017. – Т. 7. – №. 04. – С. 103.
 8. Ekström T., Nygren M. SiAlON ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – Т. 75. – №. 2. – С. 259-276.
 9. Jack K. H. The sialons //Materials Research Bulletin. – 1978. – Т. 13. – №. 12. – С. 1327-1333.
 10. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – Машиностроение-1, 2007.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Al-Ti-B, А ТАКЖЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ
INVESTIGATION OF THE PROCESSES OF SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE
SYNTHESIS IN THE AL-TI-B SYSTEM, AND THE STUDY OF THE STRUCTURE AND
PROPERTIES OF THE MATERIALS**

Матвеев А.Е., Жуков И.А., Промахов В.В.

Matveev A.E., Zhukov I.A., Promakhov V.V.

*Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет,
cool.mr.c@mail.ru*

Снижение веса изделия при сохранении или увеличении его физико-механических свойств является одним из основных направлений современных научных исследований. Легкие сплавы на основе алюминия, титана и магния являются наиболее востребованными материалами в этой области.

Известно, что частицы TiB_2 являются эффективными центрами кристаллизации в расплаве алюминия и позволяют получать отливки с мелкозернистой структурой. Это в свою очередь приводит к повышению прочностных свойств материала. На сегодняшний день в промышленности широко используются импортные лигатуры типа $AlTi5B1$. Материалы $Al_xTi_y-TiB_2$, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, могут выступить в качестве хорошей альтернативы импортным аналогам [1]. При этом контроль дисперсности упрочняющих/модифицирующих частиц (TiB_2) позволит направленно управлять свойствами получаемых легированных алюминиевых сплавов, а металлическая матрица Al_xTi_y позволит им равномерно распределиться в расплаве [2].

Таким образом, разработка материалов $Al_xTi_y-TiB_2$ с контролируемой структурой (в том числе размером керамических включений TiB_2) и фазовым составом является перспективной задачей в области лигатур для алюминиевых сплавов.

Вышесказанное позволило сформулировать цель работы – исследование влияния структуры и состава исходной порошковой смеси Al-Ti-B на процессы безгазового горения, фазовый состав, структуру и свойства материалов $Al_xTi_y-TiB_2$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В качестве исходных компонентов для приготовления порошковой смеси Al-Ti-B использовались следующие порошки: титан (Ti) марки ПТМ-1 (размер частиц порошка изменяется до 140 μm), порошок алюминия (Al) марки АСД-0 (средний размер частиц 100 μm) и порошок бора (B) марки Б-99 (средний размер частиц 0.6 μm). Порошки титана и бора смешивались в стехиометрическом соотношении: 69 масс. % Ti + 31 масс. % B, после чего к

полученной смеси добавляли порошок алюминия в количестве 60 масс. %. Далее подготовленная порошковая смесь Al-Ti-B подвергалась обработке механической активацией (МА) в планетарной мельнице. Время механической активации изменялось от 60 секунд до 2400 секунд. После механической активации из полученных смесей Al-Ti-B, прессовались образцы массой 25 г, и диаметром 23 мм, давление прессования составило 213,18 МПа. Полученные прессовки помещались в стальной реактор объёмом 3 литра, где осуществлялся процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

На рисунке 1а представлено РЭМ-изображение структуры исходной порошковой смеси Al-Ti-B до механической активации. Рисунок 1б демонстрирует РЭМ-изображение структуры порошковой смеси Al-Ti-B после 900 секунд механической активации.

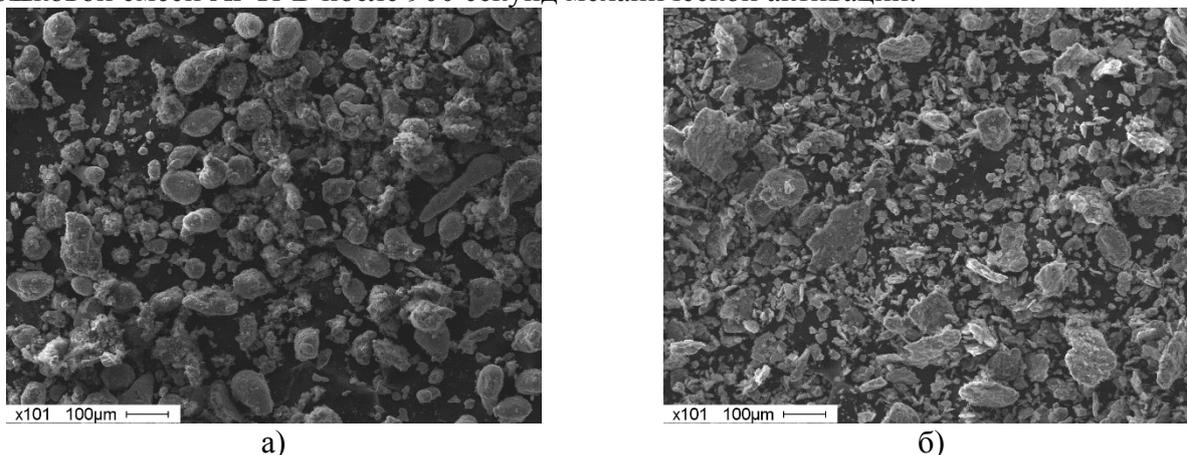


Рис.1 РЭМ-изображения структуры порошковой смеси Al-Ti-B: а) исходная порошковая смесь Al-Ti-B, б) порошковая смесь Al-Ti-B после 900 секунд механической активации.

Результаты исследования структуры материалов, а также результаты элементного анализа демонстрируют, что порошковая смесь Al-Ti-B без МА-обработки состоит из обособленных частиц Al, Ti и B. Однако уже после 60 секунд механической активации в структуре порошковой смеси Al-Ti-B наблюдаются частицы-композиаты, состоящие из слоев Al, Ti и B. Дальнейшая механическая активация приводит к деформации этих агломератов и изменению их формы до плоской и чешуйчатой.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы порошковых смесей Al-Ti-B до механической активации, а также после МА-обработки.

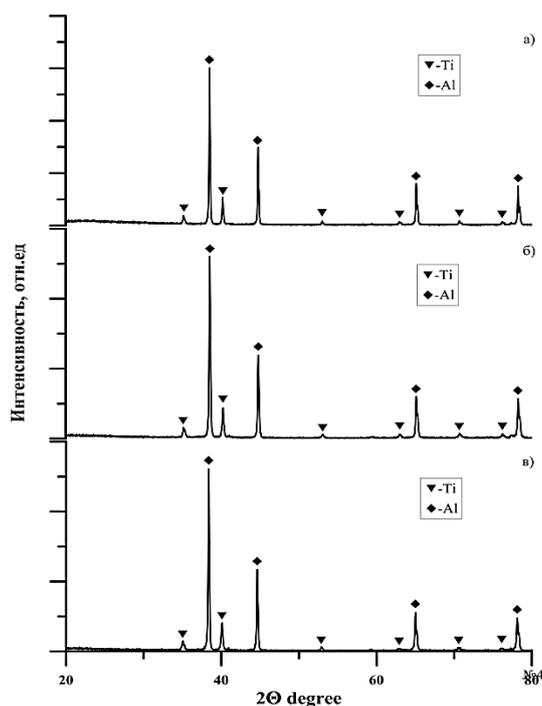


Рис.2 Рентгенограммы порошковых смесей Al-Ti-B:

а) исходная порошковая смесь Al-Ti-B, б) порошковая смесь Al-Ti-B после 360 секунд МА-обработки, в) порошковая смесь Al-Ti-B после 2400 секунд МА-обработки .

Показано, что фазовый состав порошковых смесей не изменяется в процессе МА-обработки. При этом в составе порошков не обнаруживаются фазы продуктов механического синтеза (TiB_2 , $AlTi$, Al_3Ti , и т.д.).

Рисунок 3 демонстрирует процесс горения образцов порошковых смесей Al-Ti-B после механической активации.

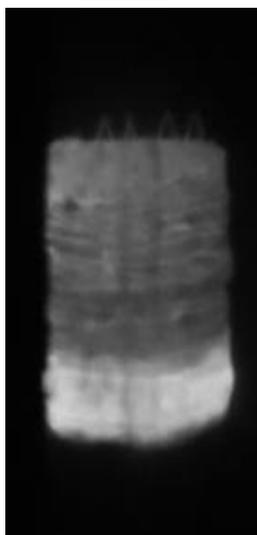


Рис.3 Процесс горения образцов порошковой системы Al-Ti-B.

На рисунке 4 представлена зависимость адиабатической температуры горения от времени механической активации смеси.

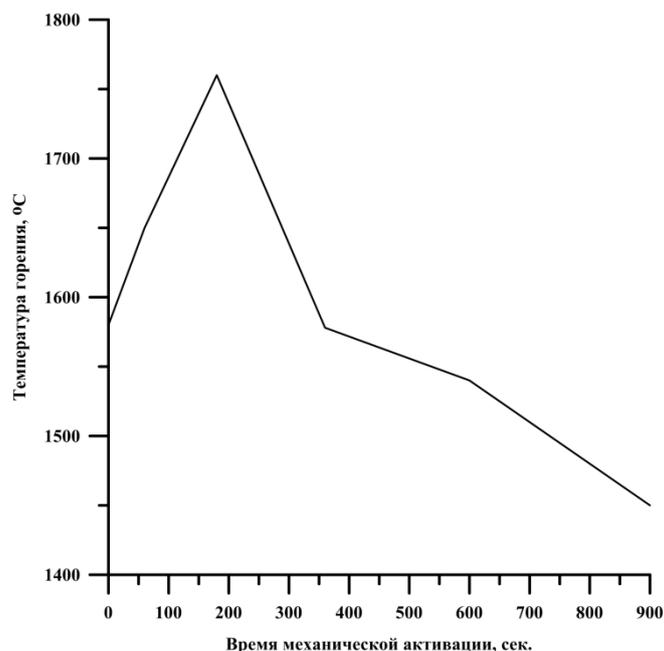


Рис.4 Зависимость адиабатической температуры горения порошковой системы Al-Ti-B от времени механической активации.

Установлено, что увеличение времени механической активации от до 180 секунд приводит к росту адиабатической температуры реакции от 1580 °С до 1760 °С. Дальнейшее увеличение времени МА-обработки от 180 сек. до 900 сек. приводит к снижению температуры от 1760 °С до 1450 °С.

Увеличение температуры горения системы Al-Ti-B, после механической активации в течение 60 – 180 секунд, по-видимому, связано с увеличением плотности образцов спрессованных из смесей после МА-обработки в этом интервале времени. Следовательно, рост скорости и температуры горения связан с формированием частиц композитов состоящих из слоев Al, Ti и В между которыми нет зазоров. Благодаря этим частицам увеличивается поверхность реагирования компонентов, а также плотность контакта между ними, это в свою очередь увеличивает температуру горения системы [3]. Помимо этого, внутри частиц-композитов происходит накопление энергии за счет напряжений, возникающих из-за неравномерных деформаций этих частиц от воздействия МА-обработки. Накопленная энергия также увеличивает скорость и температуру горения [4]

Снижение температуры горения связано со снижением плотности исходных прессовок.

На рисунке 5 представлены рентгенограммы материалов $Al_xTi_y-TiB_2$ полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошковых смесей Al-Ti-B после их предварительной механической активации.

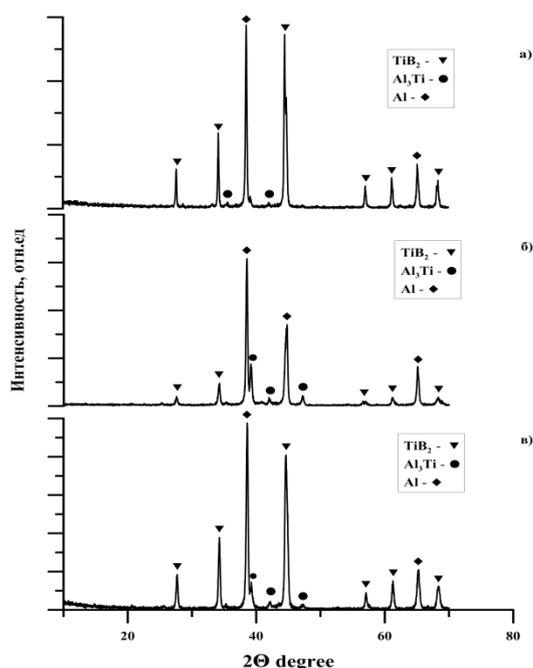


Рис.5 Рентгенограммы СВС-материалов $Al_xTi_y-TiB_2$ полученных из порошковых смесей Al-Ti-B после их предварительной механической активации: а) МА-обработка 60 секунд, б) МА-обработка 360 секунд, в) МА-обработка 900 сек.

На рисунке 6 представлены РЭМ-изображения структуры СВС-материалов $Al_xTi_y-TiB_2$, полученных из порошковых смесей Al-Ti-B, после их предварительной механической активации.

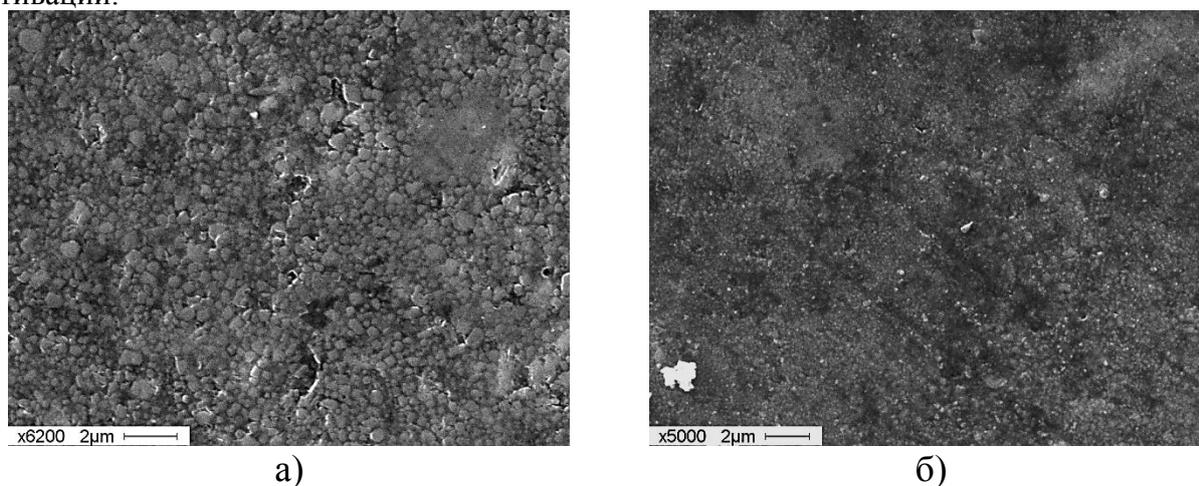


Рис.6 РЭМ-изображения СВС-материалов $Al_xTi_y-TiB_2$, полученных из порошковой системы Al-Ti-B: а) после 60 секунд МА-обработки, б) после 360 секунд МА-обработки.

По результатам рентгенофазового анализа, а также элементного анализа локальных областей структуры установлено, что материал системы $Al_xTi_y-TiB_2$ состоит из интерметаллической матрицы Al/Al_3Ti и равномерно распределенных в ней керамических частиц TiB_2 . Размер керамических частиц диборида титана во всех СВС-материалах системы $Al_xTi_y-TiB_2$ изменяется от $0.02 \mu m$ до $0.8 \mu m$. При этом обнаружено, что с увеличением времени МА-обработки исходной порошковой системы Al-Ti-B от 60 сек до 360 сек. происходит снижение среднего размера керамических частиц TiB_2 в материалах $Al_xTi_y-TiB_2$ с $0.26 \mu m$ до $0.19 \mu m$. Дальнейшее увеличение времени механической активации исходной порошковой системы Al-Ti-B от 360 сек до 900 сек. приводит к росту среднего размера частиц материала $Al_xTi_y-TiB_2$ от $0.19 \mu m$ до $0.4 \mu m$. Изменение размера частиц, по-видимому, связано с изменением процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-506.2019.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zhukov I. A. et al. The Impact of Particle Reinforcement with Al₂O₃, TiB₂, and TiC and Severe Plastic Deformation Treatment on the Combination of Strength and Electrical Conductivity of Pure Aluminum //Metals. – 2019. – Т. 9. – №. 1. – С. 65.
2. Fan Z., Metall. Mater. Trans. A 44 (2013) 1409
3. Кочетов Н. А., Вадченко С. Г. Влияние времени механической активации смеси Ti+ 2В на горение цилиндрических и ленточных образцов //Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – №. 4. – С. 77-81.
4. Корчагин М. А. и др. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения //Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39. – №. 1. – С. 51-59.

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ АВИАЦИОННОГО МАСЛА ТУРБОНИКОЙЛ 98 RESEARCH OF THE FORMATION OF CARBON DEPOSITS OF AVIATION OIL TURBONYCOIL 98

Мельникова И.С.¹, Ратенко Д.В.¹, Двоглазов В.С.²
Melnikova I.S., Ratenko D.V., Dvoyeglazov V.S.

¹Российская Федерация, Федеральное государственное унитарное предприятие
Государственный научно-исследовательский институт гражданской авиации,
melnikova_is@bk.ru; l24otd@gosniiga.ru

²Российская Федерация, Акционерное общество «Уральский завод гражданской авиации»

В процессе эксплуатации газотурбинных двигателей (ГТД) встречаются отказы из-за конструктивных, производственных и эксплуатационных недостатков. По данным повреждаемости ГТД процент неисправностей в системе смазки и суфлирования составляет – 2,9 % [1], что является актуальным для исследования.

Наиболее важной проблемой, возникающей при использовании смазочных масел, является характер и скорость отложений в двигателе в виде твердых продуктов разложения масла, которые в процессе эксплуатации масляной системы в газотурбинном двигателе образуются вследствие различных температур:

- Температуры выходящего масла - характеризует теплонапряжённость деталей двигателя;
- Температуры масла, при которой разрешается переводить двигатель на повышенный режим работы;
- Температуры подшипников турбины за счет подвода к ним тепла от более нагретых деталей двигателя;
- Температуры нагрева масла сверх максимально допустимых значений, указанных в руководстве по эксплуатации (РЭ) на двигатель.

Получается, что масло работает в достаточно жёстких условиях, причем наибольшие температурные нагрузки оно испытывает в турбореактивных двигателях (ТРД) при контакте с подшипниками высокооборотистых валов компрессора и турбины. При этом в подшипниках компрессора масло нагревается до 120-200⁰С, а турбины до 250-350⁰С. В то же время в турбовинтовых двигателях (ТВД) на масло действуют удельные нагрузки, особенно в узлах редуктора воздушного винта при интенсивной прокачке в системе.

Исходя из выше сказанного, рабочие температуры подшипников в ГТД достигают величин, значительно превосходящих температуры, обычно встречающихся в других узлах двигателя. Также на надёжность узла опоры двигателя оказывает влияние снижение

теплообмена между деталями узла и омываемым маслом в связи с нагарообразованием на участках контактных поверхностей подшипника качения. В виду этого появляется серьезная опасность окисления масла, выделения из него нагара и смол, засоряющих фильтры и форсунки в период его использования [2].

В России применяют синтетические масла, обладающие высокой термохимической стабильностью и смазывающими свойствами. К таким маслам относят масло Б-3В, предназначенное для ГТД и редукторов вертолетов, и его аналог масло ЛЗ-240. Область применения таких масел: турбовинтовые двигатели (ТВД) самолетов, турбовальные двигатели (ТВаД) вертолетов всех типов и редукторы вертолетов типа Ми-8, с рабочей температурой – до 200⁰С. В качестве зарубежных аналогов этих масел для авиационной техники отечественного производства специалистами ЦИАМ рекомендуются такие масла как Turbonucoil 98, Turbonucoil 35M, Turbonucoil 699, Mobil Jet Oil II, Mobil Jet Oil 254, ВРТО 25, ВРТО 2380 и др. [3].

Изучая вопрос об оценке склонности авиационных масел к образованию высокотемпературных отложений, оказалось, что информации по нормам не существует, тем более и не существует оценка внешнего вида полученного нагара при различных температурных условиях масла на металлической поверхности.

При этом есть информация, что некоторые из рекомендованных зарубежных аналогов масел уступают отечественным аналогам по термоокислительной способности (Turbonucoil 98, Turbonucoil 35M), а некоторые, наоборот превосходят их (Mobil Jet Oil 254, ВРТО 25, ВРТО 2380 [3].

Для достоверного сравнения масел необходимо проведение испытаний как в объеме ГОСТ, так и квалификационными методами, а также учитывать практический опыт применения данных масел на изделиях авиатехники, культуру производства и стабильность качества масел от партии к партии [3].

В основу исследования образования твердых продуктов разложения авиационного масла ТУРБОНИКОЙЛ 98 производства NYCO был выбран метод из перечня комплексов методов квалификационной оценки масел Межведомственной комиссии по допуску к производству и применению топлив, масел, смазок и специальных жидкостей при Госстандарте РФ «Склонность масел к образованию высокотемпературных отложений» на приборе «наклонная плита» (Решение ГМК № 23/1-54 от 14.02.1979 г.).

В этом приборе способность масла к нагарообразованию оценивается в условиях кратковременного контакта масла с нагретой поверхностью, что позволяет оценить возможность условия работы масла в системе смазки двигателя и определить массовое количество твердых продуктов разложения масла при различных температурах рабочего масла и омываемой детали. Условия исследования были несколько расширены: число оборотов разбрызгивателя, режим разбрызгивания масла, температура масла, температура пластины.

Сущность метода заключается в постоянном разбрызгивании масла на металлическую пластину, температура которой поддерживается на уровне 250-350⁰С с продолжительностью нагрева пластины 6 часов.

Как видно из схемы прибора (рис. 1) в резервуаре с маслом находится валик с металлической гребенкой из восьми рядов зубьев (2). Резервуар с маслом расположен под углом 25⁰ к горизонтали. Масло в объеме 300 см³ из цилиндра заливают в резервуар. Зубья гребенки валика погружаются частично. Во время работы валик вращается с постоянной скоростью 1500±50 об/мин. Масло, разбрызгиваясь, попадает на находящуюся сверху алюминиевую пластину (1). Часть масла, задерживается на пластине, а не испарившаяся, стекает обратно в резервуар. Температуру пластины поддерживают расположенным на ней электрическим нагревателем (3). Продолжительность испытания 6 часов. Температура мала при испытании 120-180⁰С, температура пластинки 250-350⁰С. Заданная температура поддерживается с точностью ±50⁰С. Величина нагара масла определяется весом углеродистых отложений, образующихся на алюминиевой пластине.

На графике 2 видно, что при непрерывной скорости разбрызгивателя кривые зависимостей массы от температуры пластины и температуры масла имеют скачкообразный характер. Количество образовавшихся твердых продуктов разложения масла возрастает по мере увеличения температуры масла 130⁰С, 150⁰С и 180⁰С и пластины до 350⁰С, при температурах масла 120⁰С, 140⁰С, 160⁰С и 170⁰С до 320-330⁰С, но при температуре 340⁰С происходит значительное уменьшение масс углеродистых отложений. Это объясняется тем, что при повышении температуры до 400⁰С масло частично сгорает, частично разлагается с образованием смолистых веществ и нагара, и некоторая часть остается без изменений, а дальнейшее повышение температуры 500-600⁰С приводит к тому, что нагар полностью выгорает [4].

Из проведенного ряда исследований для дальнейшего набора материалов был выбран режим, при котором образуется максимальное количество отложений: температура масла 120⁰С и диапазон температур алюминиевой пластины 250-350⁰С.

Масса твердых продуктов разложения масла ТУРБОНИКОЙЛ 98 производства NYCO при температуре масла 120⁰С в интервале температур алюминиевой пластины 250-350⁰С составляет от 0 до 110 мг.

На рисунке 3 представлена фотография алюминиевых пластин масла ТУРБОНИКОЙЛ 98 производства NYCO с твердыми продуктами разложения.

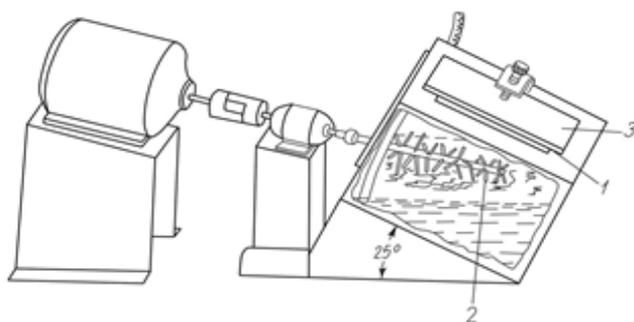


Рис.1 Схема прибора для определения твердых продуктов разложения масел. 1-алюминиевая пластина, 2-вращающийся разбрызгиватель масла, 3- электрический нагреватель пластины.

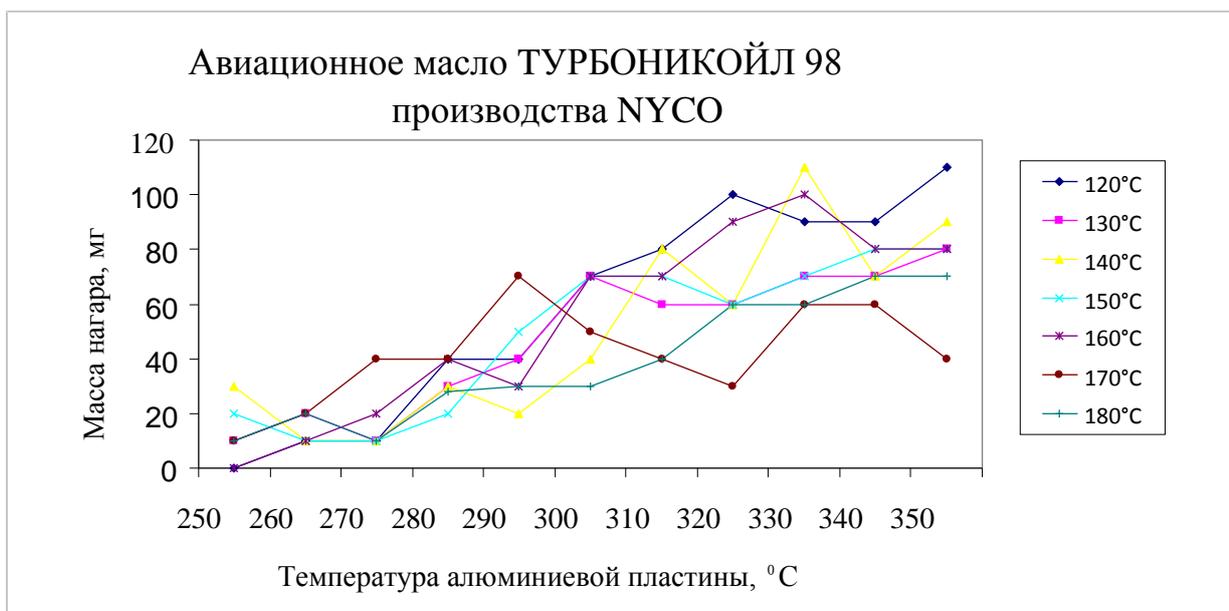


Рис.2 Зависимость температуры алюминиевой пластины и масла от массы твердых продуктов разложения масла (нагара).

Из результатов испытаний при температуре масла 120⁰С и пластины 250-350⁰С наглядно видно образование тонкого слоя отложений имеющего гладкую блестящую поверхность от

светло-желтого до черного цвета.

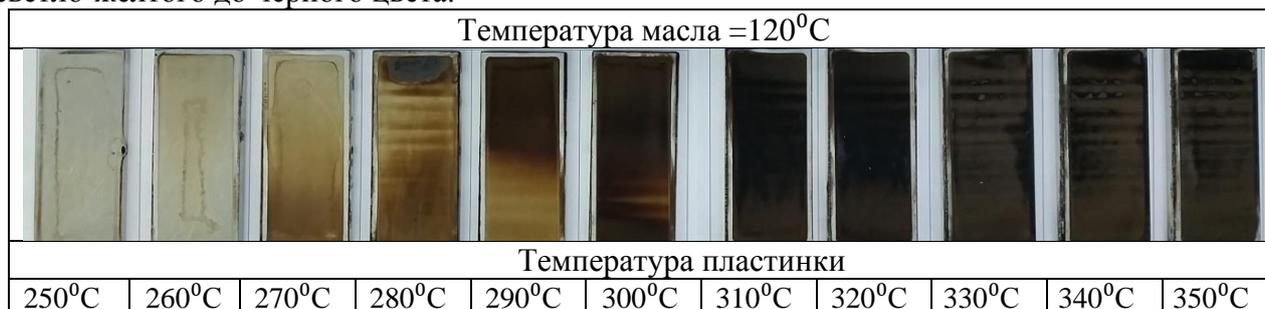


Рис.3 Фотография алюминиевых пластин масла ТУРБОНИКОЙЛ 98 производства NУСО при температуре 120 °С с твердыми продуктами разложения в температурном диапазоне пластины 250-350 °С.

На наш взгляд данные результаты являются полезными при отработке режимов двигателей, при накоплении материалов для наработки норм по образованию твердых продуктов разложения, как для новых масел и масел с внесением не принципиальных изменений в принятую ранее технологию получения, так и для периодической проверки эксплуатационных товарных масел, а также для разработки эффективной программы мероприятий по устранению отказов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сиротин Н.Н. Конструкция и эксплуатация, повреждаемость и работоспособность газотурбинных двигателей. М.: РИА "ИМ-ИНФОРМ", 2002. 439 с.
2. Лукьянцева Л.А., Ронжина Н.Ф., Третьяков П.П. Авиационные топлива, масла, консистентные и консервационные смазки и гидрожидкости (Обзор по зарубежным данным), Министерство Гражданской Авиации СССР, Государственный Научно-Исследовательский Институт Гражданской Авиации, 1971. 92 с.
3. Яновский Л. С. и др. Смазочные масла для турбовальных двигателей и редукторов вертолетов //Авиационные материалы и технологии, 2012. № 11, С.16-20.
4. Папок К.К., Пискунов В.А., Юренин П.Г. Нагары в реактивных двигателях. М.: Транспорт, 1971. 112 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАЗРУШЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО СИММЕТРИЧНОГО ИЗГИБА STUDY CHARACTERISTICS OF FAILURE MULTILAYERED STEEL MATERIALS IN CONDITIONS AT ALTERNATING SYMMETRICAL BENDING

Минаков А.А.¹, Плохих А.И.¹, Титова А.С.¹, Власова Д.В.¹, Букеткин Б.В.¹

Minakov A.A., Plokhikh A.I., Titova A.S., Vlasova D.V., Buketkin B.V.,

¹ Россия, Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана,
(Национальный исследовательский университет), (МГТУ им. Н.Э. Баумана),
cryptoicem@rambler.ru

Современный уровень развития машиностроения требует проведения исследований в области изучения и применения новых классов конструкционных материалов. И среди них можно выделить класс многослойных стальных материалов, обладающих многослойной (или же ламинарной) структурой [1]. Ламинарная структура представляет собой многослойное строение из сотен (или тысяч) слоев с микронной (субмикронной) толщиной. Вследствие ламинарности структуры в многослойных стальных материалах формируется высокий комплекс усталостных свойств [2]. С другой стороны, ламинарность структуры позволяет получить анизотропию усталостных свойств. Поэтому в наибольшей степени многослойные

стальные материалы могут проявить свои усталостные свойства при использовании их в деталях машин или конструкциях, которые работают в условиях знакопеременного симметричного изгиба с нормальным нагружением [3]. При этом ограничивающим фактором при использовании таких материалов в условиях знакопеременного симметричного изгиба может являться кратковременное сильное нагружение в условиях малоциклового усталости. Поэтому весьма актуальным является исследование поведения и особенностей нарушения многослойных стальных материалов в условиях знакопеременного симметричного изгиба при сильном нагружении в условиях малоциклового усталости.

Для синтеза многослойных стальных материалов был разработан экспериментальный технологический маршрут (рис. 1), состоящий из нескольких технологических циклов, в каждый из которых входит продуктивный метод горячей пакетной прокатки [4]. Каждый технологический цикл представляет собой сменяемые друг за другом однотипные технологические операции. Для данного исследования использовался только один технологический цикл.

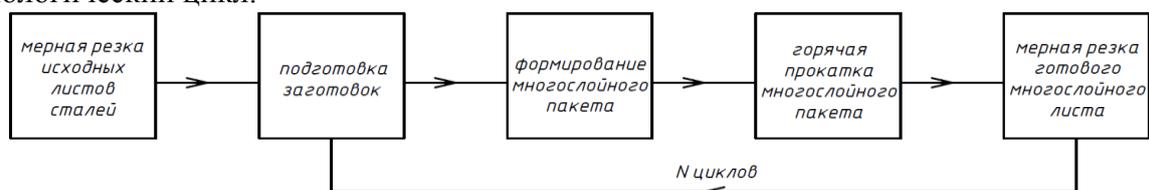


Рис.1 Схема экспериментального технологического маршрута синтеза многослойных стальных материалов.

Исходными материалами для синтеза многослойных стальных материалов являются прокатанные стальные листы двух марок сталей с толщиной 0,5 мм. Для данного исследования были взяты следующие композиции на основе углеродистой стали марки У8, аустенитной нержавеющей стали марки 08Х18Н10 и ферритной нержавеющей стали марки 08Х18: У8+08Х18Н10 и У8+08Х18. В начале первого технологического цикла происходит поверхностная обработка заготовок – мерных карточек, нарезанных из вышеупомянутых марок сталей. Далее из карточек формируется многослойный пакет, состоящий из 100 чередующихся друг за другом марок сталей по 50 штук каждой марки. Сформированный многослойный пакет вакуумируется и прокатывается в горячую при 1000 °С. В результате после первого технологического цикла синтезируется многослойный стальной материал двух композиций с толщиной 2 мм, состоящий из 100 слоев с толщиной 20 мкм.

Из листов многослойных стальных материалов композиций У8+08Х18Н10 и У8+08Х18 были изготовлены образцы по типу № IV (ГОСТ 25.502-79) для проведения исследований по изучению поведения и особенностей нарушения многослойных стальных материалов в условиях знакопеременного симметричного изгиба при сильном нагружении в условиях малоциклового усталости. Для реализации такого вида изгиба в таких условиях была использована установка (рис.2а), применяемая в методегиба с перегибом (ГОСТ 1579-93).

Согласно методике проведения эксперимента на данной установке вначале испытываемый образец 1 устанавливается между двух поводков 2, которые закреплены на изгибающем рычаге 3. Установка образца производится так, чтобы центровая ось изгибающего рычага совпала с центральной осью испытываемого образца. С другого конца образец устанавливается между двух оправок 5. Установка образца производится так, чтобы оправки находились в одной плоскости и были параллельны друг другу и центральной оси изгибающего рычага. Далее испытываемый образец фиксируется с помощью зажимных губок 7 с помощью тисков 6. Нагружение испытываемого образца проводят поворотом изгибающего рычага по часовой стрелке и обратно на угол 90° от первоначального положения рычага. Нагружение проводят до тех пор, пока не произойдет разрушение испытываемого образца. Сменяя оправки с разными диаметрами, параллельно ведут подсчет количества циклов до разрушения.

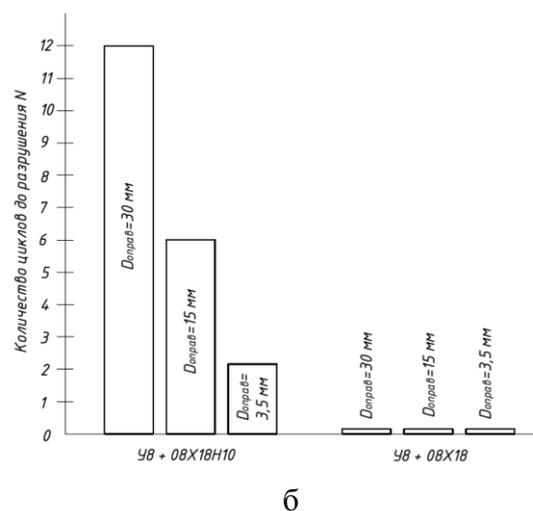
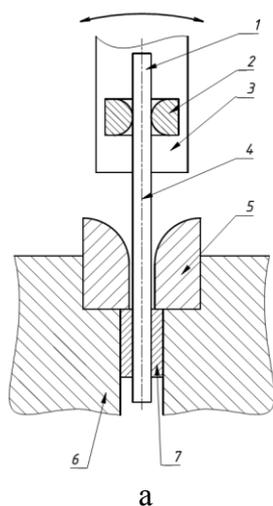


Рис.2 а – Схема установки, используемой в методе гнба с перегибом (ГОСТ 1579-93): 1 – испытываемый образец; 2 – поводок; 3 – изгибающий рычаг; 4 – центровая ось изгибающего рычага; 5 – оправка; 6 – тиски; 7 – зажимные губки; б – Результаты эксперимента по изучению поведения многослойных стальных материалов в условиях знакопеременного симметричного изгиба при сильном нагружении в условиях малоциклового усталости.

Результаты эксперимента (рис. 2б) показали, что увеличивая степень нагружения путем уменьшения диаметров оправок (с 30 мм, далее 15 мм, и наконец 3,5 мм) в композиции У8+08Х18Н10 произошло уменьшение количества циклов до разрушения в 6 раз (с 12 циклов до 2 циклов до разрушения). В то же время, проводя идентичное нагружение композиции У8+08Х18, было выявлено, что при нагружении с использованием любого диаметра оправки образец разрушался еще до завершения одного изгиба. Т.е. количество циклов до разрушения составило ноль для композиции У8+08Х18.

На изломе (рис. 3а) многослойного стального материала композиции У8+08Х18Н10 в слое бывшей стали У8 можно увидеть фасетки скола и большое количество ямок, инициирующих вязкое разрушение вокруг них. В слое бывшей стали 08Х18Н10 можно увидеть усталостные бороздки, а также вертикальные вторичные трещины. Появление усталостных бороздок объясняется тем, что при циклическом нагружении для нержавеющей сталей характерно плоское скольжение [5]. Большое количество ямок объясняется следующим. При синтезе многослойного стального материала данной композиции во время горячей прокатки обе стали находятся в одном кристаллическом состоянии (ГЦК решетка). Поэтому, учитывая процессы диффузии и большое химическое сродство углерода к хрому, углерод беспрепятственно диффундирует через межслойную границу в слой стали 08Х18Н10. В результате образуется большое количество карбидов в слое стали 08Х18Н10, которые вызывают появление большого количества микропор при нагружении, слияние которых приводит к образованию большого количества ямок.

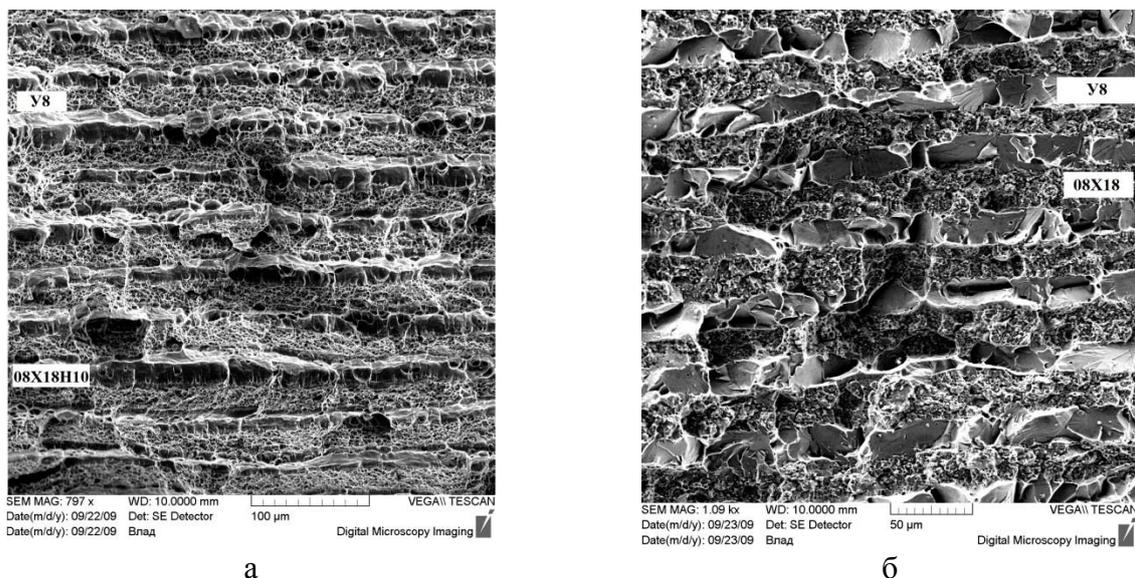
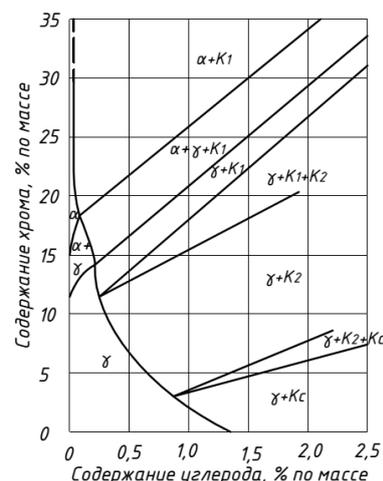
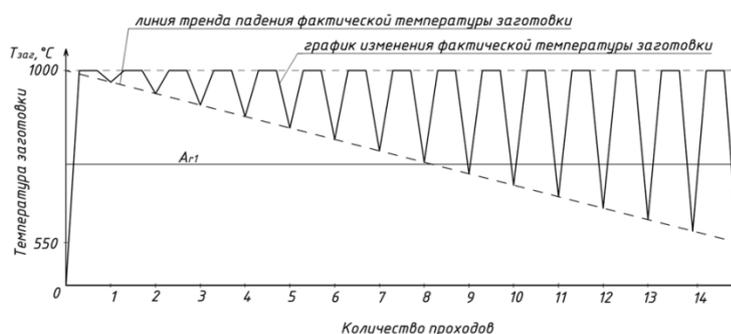


Рис.3 Фрактография поверхности излома многослойного стального материала композиции: а – У8+08Х18Н10; б – У8+08Х18.

На изломе (рис. 3б) многослойного стального материала композиции У8+08Х18 в слое бывшей стали У8 можно увидеть трещины скола, вторичные трещины, линии ручьистого узора. Все это говорит о хрупком характере разрушения в слое бывшей стали У8. В слое бывшей стали 08Х18 видно небольшое количество рассредоточенных ямок и присутствуют фасетки скола. Хрупкий характер разрушения объясняется следующим. При синтезе многослойного стального материала композиции У8+08Х18 стали находятся в разном кристаллическом состоянии (у стали У8 – ГЦК решетка, у стали 08Х18 – стабилизированная ОЦК решетка). Т.к. растворимость углерода в ОЦК и ГЦК решетках разная, то диффузия углерода из ГЦК в ОЦК решетку тормозится. Однако при синтезе многослойного стального материала происходит его постепенное утонение. Это достигается за счет того, что технологический цикл состоит из нескольких проходов при прокатке. При прокатке фактическая температура заготовки (рис. 4а) при постепенном утонении может стать меньше температуры прямого превращения [6]. В результате произойдет закаливание слоя стали У8 при проходе через валки прокатного стана, что приведет к охрупчиванию слоя стали У8 при нагружении. С другой стороны, следует учитывать большое химическое сродство хрома к углероду, которое вызовет незначительную диффузию углерода и незначительное перераспределение хрома в стали 08Х18. В результате концентрация хрома в стали 08Х18 снизится [7], и фазовое состояние стали 08Х18 изменится с α на $\alpha+\gamma$ (согласно изотермическому разрезу тройной диаграммы состояния системы Fe-C-Cr при 1000 °С), что приведет к появлению небольшого количества карбидов. Появление карбидов спровоцирует появление небольшого количества микропор, слияние которых приведет к появлению небольшого количества ямок. Поэтому вклад вязкого разрушения в общий характер разрушения будет намного меньшим, чем вклад хрупкого разрушения в слое стали У8.



а

б

Рис.4 а – Схема технологического процесса прокатки; б – Изотермический разрез при 1000 °С тройной диаграммы состояния системы Fe-C-Cr.

Таким образом, изучение поведения многослойных стальных материалов композиций У8+08Х18Н10 и У8+08Х18 в условиях знакопеременного симметричного изгиба при сильном нагружении в условиях малоциклового усталости показало, что композиция У8+08Х18Н10 выдерживает большее количество гибов с перегибом, тогда как для композиции У8+08Х18 это количество составило ноль. Такое разное поведение описывается разным характером разрушения данных композиций: в композиции У8+08Х18Н10 характер разрушения вязкий, а в композиции У8+08Х18 – хрупкий. Разный характер разрушения объясняется разными проходящими изменениями в структуре многослойных стальных материалов при их синтезе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Исследование особенностей формирования субмикро- и нанокристаллической структуры в многослойных материалах методом горячей прокатки / А.Г. Колесников, А.И. Плохих, Ю.С. Комисарчук, И.Ю. Михальцевич // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2010. – № 6. – С. 44–49.
2. Production- and microstructure-based fatigue assessment of metallic aisi 304/430 multilayer materials produced by hot pack rolling / A. Schmiedt, L. Luecker, A. Kolesnikov, A.I. Plokhikh, F. Walther // *Materialpruefung*. – 2017. – Vol. 59. – P. 123-129.
3. Minakov A.A., Plokhikh A.I., Schmiedt A., Walther F. Comparative analysis of the fatigue characteristics of multilayer steel materials and nanolaminates // *Mechanics, resource and diagnostics of materials and structures (MRDMS-2018): Proceedings of the 12th International Conference on Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures*. – 2018. Vol. 2053 – Iss. 1. – P. 040059-1 - 040059-4. – DOI: 10.1063/1.5084497.
4. Структура и свойства многослойного материала на основе сталей, полученного методом горячей пакетной прокатки / Т.И. Табатчикова, А.И. Плохих, И.Л. Яковлев, С.Ю. Ключева // *Физика металлов и металловедение*. 2013. – Т.114. – №7. – С. 633 – 646.
5. Фрактография и атлас фрактограмм: справочник / пер. с англ. Е.А. Шура под ред. М.Л. Бернштейна. – М.: *Металлургия*, 1982. – 489 с.
6. Плохих А.И. О влиянии температурного фактора на процесс получения многослойных металлических материалов / А.И. Плохих, А.А. Минаков // *Новые материалы и технологии в машиностроении*. – 2016. – №. 23. – С. 23-27.
7. Специальные стали: пер. с нем. / Э. Гудремон; Под ред. чл.-кор. АН СССР А.С. Займовского [и др.]. – Москва: *Металлургия*, 1966 – Т.1. – 1966. – 736 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ
СИНТЕЗЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ СЛОИСТЫХ
СТАЛЕАЛЮМИНИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ**
**INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF INTERMETALLIC COMPOUNDS FORMATION
DURING THE SYNTHESIS OF FUNCTIONAL-GRADIENT LAYERED STEEL-ALUMINIUM
COMPOSITIONS**

Михеев Р.С.¹, Коберник Н.В.¹, Калашников И.Е.², Болотова Л.К.², Колмаков А.Г.²

Mikheev R. S., Kobernik N. V., Kalashnikov I. E., Bolotova L. K., Kolmakov A. G.

¹ Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
mikheev.roman@mail.ru

² Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Элементы узлов трения (вкладыши, колодки подшипников скольжения и другие), отвечающие за режим работы и ресурс машин и механизмов, представляют собой преимущественно биметаллические конструкции с рабочим антифрикционным слоем, сформированном на ограничивающих его пластическую деформацию основаниях из низкоуглеродистой стали. Однако, уровень служебных характеристик существующих антифрикционных материалов из сплавов на основе цветных металлов (Al, Cu, Pb, Sn и др.) достиг предельных максимальных значений, а потенциал их дальнейшего совершенствования за счет легирования или специальной обработки себя исчерпал, о чем свидетельствует анализ аварийных выходов из строя подшипников скольжения [1, 2]. В связи с этим перспективным и эффективным решением является применение для рабочего слоя новых дисперсно-наполненных композиционных материалов (КМ) на основе алюминия, обладающих как высокими эксплуатационными свойствами, так и малым удельным весом, наряду с возможностью многократного восстановления путем поверхностной обработки [2, 3]. Применение принципиально новых функционально-градиентных слоистых композиций с рабочими слоями из КМ позволит не только улучшить уровень служебных характеристик, но и снизить стоимость узлов трения. Однако, главное препятствие, ограничивающее широкое внедрение подобных композиций, связано с низкой адгезионной прочностью покрытия и подложки вследствие образования на границе раздела хрупкого слоя интерметаллидов системы железо-алюминий [4]. Поэтому важное значение для его преодоления при разработке технологий нанесения алюмоматричных композиционных покрытий на стальные основания и их успешной эксплуатации имеет исследование механизмов образования интерметаллидного слоя, что и являлось целью проведения настоящей работы.

Композиционные покрытия наносили на пластины размером 150x200x2 мм, изготовленные из качественной низкоуглеродистой стали 20 (0,17-0,24 масс.% С; 0,17-0,37 масс.% Si; 0,35-0,65 масс.% Mn; ≤0,25 масс.% Cr; Fe – остальное по ГОСТ 1050), процессом аргонодуговой наплавки, характеризующимся универсальностью и экономичностью. Предварительно на поверхности стальной подложки формировали промежуточный слой из алюминия марки А5 (0,2-0,35 масс.% Fe; 0,1-0,25 масс.% Si, ≤0,015 масс.% Cu; Al – остальное по ГОСТ 7871-75), позволяющий, согласно ранее проведенным исследованиям, ограничить межфазное взаимодействие между материалом подложки и матрицей КМ [4]. Для получения алюминиевого промежуточного слоя применяли перспективный жидкофазный метод дугового алитирования или наплавки - процесс «холодного каплепереноса» или «Cold Metal Transfer» (СМТ), характеризующийся минимальным тепловложением и позволяющий ограничить рост интерметаллидов. Применение чистого алюминия для промежуточного слоя, позволяло учитывать влияние на механизм образования и характеристики диффузионной зоны легирующих элементов, присутствующих только в составе наплавочного материала. Предварительно, для улучшения смачивания алюминиевым расплавом, поверхность стальных пластин обрабатывали методом горячего цинкования.

Наличие или отсутствие высокопрочных, тугоплавких армирующих частиц не оказывает влияния на механизмы образования и роста интерметаллидов, а в первую очередь определяет

заданный уровень характеристик КМ. Поэтому в качестве наплавочных были применены менее дефицитные материалы аналогичные по химическому составу матричным сплавам КМ в виде прутков марки ОК Tigrod 4047 ($\leq 0,6$ масс.% Fe; 11-13 масс.% Si; $\leq 0,15$ масс.% Mn; $\leq 0,05$ масс.% Cu; Al – остальное по AWS A5.10) диаметром 2,4 мм.

Исследования структуры диффузионной зоны между подложкой и наплавленными покрытиями осуществляли средствами оптической и электронной микроскопии с применением светового микроскопа Leika DMILM, укомплектованного цифровой камерой, а также растрового электронного микроскопа Helios NanoLab 660, оснащенного приставкой для проведения рентгеноспектрального микроанализа. Для оценки размеров диффузионной зоны, а также получения количественных данных о характеристиках интерметаллидов, входящих в ее состав, проводили по ГОСТ 9450 измерение микротвердости (твердость по Виккерсу – HV) образцов с применением микротвердомера DuraScan 70. Характеристику уровня свойств функционально-градиентных слоистых композиций осуществляли путем оценки адгезионной прочности наплавленных покрытий по результатам испытаний на отрыв и на срез широко применяемым в промышленности при изготовлении биметаллических конструкций узлов трения и композиционных биметаллических материалов.

Анализ результатов проведенных исследований позволил раскрыть закономерности и предложить механизм образования и роста интерметаллидов при контакте алюмокремниевого расплава с интерметаллидами системы Al-Fe при изготовлении процессом дуговой наплавки функционально-градиентных слоистых сталеалюминиевых композиций с рабочими покрытиями из КМ на основе алюминия (рис. 1). Показано, что в процессе дуговой наплавки на сталь с предварительно нанесенным промежуточным алюминиевым слоем матричный расплав КМ контактирует не с чистой сталью, а с имеющимся на границе раздела интерметаллидным слоем системы Fe-Al, что сопровождается частичным его растворением, степень которого зависит от температуры и времени существования сварочной ванны. Установлено, что скорость растворения исходных двойных интерметаллидов меньше скорости образования новых тройных систем Fe-Al-Si, что приводит к росту с 8,2 до 18 мкм среднего значения толщины интерметаллидного слоя при синтезе функционально-градиентных слоистых сталеалюминиевых композиций, которые могут быть рекомендованы для применения в узлах трения, адгезионная прочность которых составляет 25 МПа.

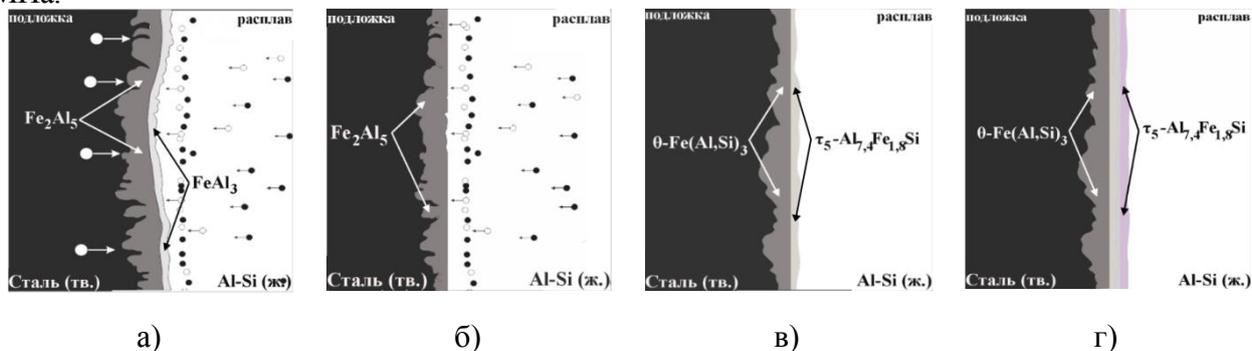


Рис.1 Схема формирования интерметаллидного слоя при наплавке алюмокремниевого покрытия на сталь с полным проплавлением полученного по технологии СМТ промежуточного алюминиевого слоя ● Атомы расплава Al и Si; ○ Атомы Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ «18-58-00009-Бел_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Газиев Р.Р. Ремонт подшипников скольжения компрессоров с применением газопламенного напыления / Р.Р. Газиев [и др.] // Нефтегазовое дело. - 2012. - №5. – С.236-245.
2. Chernyshova T.A. Development and testing of Al-SiC and Al-TiC composite materials for application in friction units of oil-production equipment / T.A. Chernyshova, [et. al.] // Inorganic

materials: Applied research. - 2011. - № 3. - P. 322-329.

3. Михеев Р.С. Алюмоматричные композиционные материалы с карбидным упрочнением для решения задач новой техники / Р.С. Михеев, Т.А. Чернышова. - М. : Маска, 2013. - 356 с.
4. Ковалев В.В. Особенности получения сталеалюминиевых соединений методами сварки плавлением / В.В. Ковалев, Р.С. Михеев, Н.В. Коберник // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия «Машиностроение». -2016. - №3. - С. 134–151.

РАЗРАБОТКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ АУСТЕНИТНОЙ ВЫСОКОПРОЧНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ВАЛОВ НЕФТЯННОГО ОБОРУДОВАНИЯ DEVELOPMENT OF CORROSION-RESISTANT AUSTENITIC HIGH-STRENGTH STEEL FOR OIL EQUIPMENT SHAFTS

Мурадян С.О., Костина М.В., Костина В.С., Поломошнов П.Ю.

Muradyan S.O., Muradyan O.S., Kostina M.V., Kostina V.S., Polomoshnov P. Y.

¹ *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
muradianso@gmail.com*

Для изготовления валов нефтяных насосов, валов СППД (станция поддержания пластового давления), валов ЭЦН, работающих в агрессивных средах, а именно:

- для установок электроцентробежных насосов (УЭЦН)
- для погружных электродвигателей (ПЭД);
- для газосепараторов и гидрозащиты;
- для насосов поддержания пластового давления (ППД);

традиционно используются никелевые сплавы монель и инконель типа Alloy 925, Alloy 718, Alloy K-500. Изначально эти сплавы были разработаны в США для производства реактивных двигателей. До температуры 900 °С этот сплав отличается высокой ударной вязкостью и прочностью, а при низких температурах (до -78 °С) не чувствителен к надрезам. Все эти сплавы аустенитного класса с дисперсионным упрочнением.

Использование таких никелевых сплавов для изготовления валов нефтяного оборудования объясняется их высокой коррозионной стойкостью и хорошими показателями прочности. Это достигается за счет высокого содержания никеля и легирования дорогостоящими элементами – молибден, медь, ниобий, титан. Температура эксплуатации валов лежит в интервале от -50 до 180 °С, а температурный интервал эксплуатации никелевых сплавов является для них избыточным.

Изготовление валов из этих сплавов сопряжено с рядом металлургических проблем. При выплавке достаточно сложно обеспечить однородность химического состава при введении титана и алюминия, а выдержка, необходимая для перемешивания, приводит к высокой загрязненности металла продуктами их взаимодействия с футеровкой печи. По этой же причине невозможно использовать собственные отходы в шихтовке плавки. Сплавы необходимо выплавлять в вакууме. В противном случае азот атмосферы приведет к образованию грубых нитридов титана и алюминия и, в результате, к потере пластичности и ударной вязкости.

Еще большие трудности вызывает чувствительность этих сплавов к замедленному охлаждению. При этом протекает дисперсионное твердение сплава, сопровождающееся уменьшением объема. Возникающие при этом напряжения приводят к образованию многочисленных дефектов, вплоть до разрушения слитков или поковок. Поэтому на всех стадиях изготовления, вплоть до сечения 25 мм их необходимо закалять (охлаждать в воде).

Термообработка сплавов включает закалку и двухстадийный длительный отпуск. Для получения высокой прочности необходимо дополнительно провести холодную деформацию.

Все это приводит к тому, что сплавы практически не производятся в России, а импортируются из Европы и Китая. Цена сплавов в зависимости от сортамента находится в

пределах 5-10 миллионов рублей за тонну.

Существует и другой путь получения необходимого сочетания высоких прочностных и коррозионных свойств. Он появился относительно недавно и пока не получил широкого распространения. Это легирование коррозионностойкой стали азотом. В частности нефтяной стандарт ISO 15156-3:2015 рекомендует для работы в условиях наряду с традиционными дисперсионно упрочняемыми никелевыми сплавами стали S-20910 (03X23Г5Н12М3 с содержанием азота 0,2-0,4%), J95370 (03X25Н18Г2АМ6Д6В3 с содержанием азота 0,7-0,8%), S32654 (03X25Н23Г4АМ8Д с содержанием азота 0,45-0,55%).

Азотистая сталь системы легирования Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-N с содержанием хрома ~25% и азота ~0,7-0,9% масс. позволяет [1,2]:

- В 8-10 раз снизить себестоимость продукта, относительно инконелей и в 2-3 раза относительно сталей из стандарта ISO 15156-3:2015;

- Достичь более высокой категории прочности – предел текучести до 1800 МПа (сплав К-500 используется для валов с пределом текучести до 1100 МПа, сплавы Alloy 925 и 718 до 1500 МПа, стали из стандарта ISO 15156-3:2015 могут обеспечить категорию прочности до 1400 МПа из-за недостаточно высокого содержания азота или системы упрочнения металла - азот связан с вольфрамом (дисперсионное упрочнение));

- Упростить технологию изготовления валов (выплавка без вакуума, исключить закалку после каждой операции и отпуск).

Результаты работы приведены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства прутков из азотистой стали и сплава К-500 (Ø25 мм, холоднодеформированные, калиброванные, илифованные)

Материал	σ_b , МПа	σ_t , МПа	ψ , %	δ , %	KCU, МДж/м ²
05X25AG11H5	1902	1790	49	11	0,73
Alloy К-500	1412	1074	40	12	0,79

Как видно из таблицы 1, полученный материал обладает значительно большими параметрами механических свойств, при этом его себестоимость значительно ниже, что делает этот материал перспективным для изготовления валов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин. Высокопрочные аустенитные стали. - М.: Металлургия, 1969. - 248 с.
2. К.Н. Lo, С.Н. Shek, J.K.L. Lai. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104

ПОВЫШЕНИЕ ЛИТЕЙНЫХ СВОЙСТВ И ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВА AL-5.5%ZN-1.5%MG ВСЛЕДСТВИЕ СОВМЕСТНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ЭВТЕКТИКООБРАЗУЮЩИМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И ЖЕЛЕЗОМ
IMPROVEMENT OF CASTING PROPERTIES AND EVOLUTION OF THE STRUCTURE OF AL-5.5%ZN-1.5%MG ALLOY DUE TO DOPING WITH BOTH EUTECTIC-FORMING ELEMENTS AND IRON

Мусин А.Ф., Белов Н.А., Шуркин П.К., Барыкин М.А.

Musin A.F., Belov N.A., Shurkin P.K., Barykin M.A.

Россия, НИТУ «МИСиС», mu7ina@mail.ru

В работе были получены модельные сплавы на основе матричной системы Al-5.5%Zn-1.5%Mg, совместно и отдельно легированные железом и элементом группы Ca, Ni, Ce. Определили фазовый состав и характер равновесной и неравновесной кристаллизации. Была определена склонность к образованию горячих трещин, исследована структура и механические свойства.

Model alloys based on the matrix system Al-5.5% Zn-1.5% Mg, both and separately alloyed with iron and an element of the group Ca, Ni, Ce were obtained. The phase composition and the nature of equilibrium and nonequilibrium crystallization were determined. The tendency to form hot cracks was determined, the structure and mechanical properties were investigated.

Большинство литейных сплавов относятся к 4xxx (Al-Si) серии [1, 2]. Структура данных сплавов в основном состоит из эвтектики, которая дает высокие литейные свойства. Также эти сплавы массово производятся из вторичного сырья, что подразумевает высокое содержание железа [3]. Термически не обрабатываемые сплавы Al-Si имеют предел прочности на растяжении в литом состоянии не более 200 МПа или имеют низкую пластичность [2, 4]. Известно, что относительно малолегированные сплавы системы Al-Zn-Mg, содержащие в среднем 5%Zn и 1.5%Mg склонны к самозакаливанию. В частности, это проявляется в результате кристаллизации сварного шва, полученного способом сварки плавлением. Среди множества сплавов этой системы лишь один является литейным и включен в ГОСТ1583-93 – сплав АЦ4Mg, который не нашел широкого применения из-за сложности в получении из него качественных отливок. Тем не менее, систему Al-Zn-Mg можно считать наиболее подходящей для разработки высокопрочных алюминиевых сплавов, не требующих термической обработки. Некоторые работы посвящены как эвтектикообразующим элементам, так и добавке железа [5]. В одной из этих работ [6] авторы легировали матрицу Al-Zn-Mg 0,41% Fe и 0,55% Ni для получения Al_9FeNi фазы в структуре отливок после литья под давлением. Предел текучести составляет около 500 МПа в состоянии T6. Можно предположить, что сплавы Al-Zn-Mg-Ni-Fe являются наиболее изученными среди сплавов Al-Zn-Mg с эвтектикой. Кальций также хорош для получения эвтектики. Он способен повысить коррозионную стойкость и снизить плотность сплава [7]. Сплавы Al-Zn-Mg-Ca-Fe рассматривались только в одном исследовании [5]. Показано положительное влияние железа на твердость за счет его реакции с алюминием и кальцием, образующими фазу $Al_{10}CaFe_2$ и $(Al, Zn)_4Ca$. Церий образует похожие фазы $Al_{10}CeFe_2$ и Al_4Ce эвтектического происхождения. Но он никогда не был представлен со сплавами Al-Zn-Mg. Единственной работой считается сплав Al-Zn-Mg-Cu, легированный 0,4% Ce [8].

Целью работы является повышение литейных свойств системы Al-Zn-Mg-Fe за счет легирования эвтектикообразующими (Ni, Ca, Ce) элементами и исследовать структуру полученных сплавов.

В исходную систему Al-5,5%Zn-1,5%Mg добавлялось 0,5% Fe и легировалась 1% Ni, 1% Ca и 1% Ce. Эти 5 сплавов были получены путем выплавки чистых материалов и лигатур: алюминий (чистота 99,8 %), цинк (чистота 100 %), магний (чистота 100 %), церий (чистота 100 %), лигатуры Al-10%Fe, Al-15%Ca и Al-20%Ni. Температура плавления составляла не более 850 °C, а температура литья-720-730 °C. Очистка расплавов проводилась путем введения порошка C_2Cl_6 , покрытого алюминиевой фольгой. Для определения склонности к образованию горячих трещин заливались карандашные отливки диаметром 16, 14,12 и 10 мм.

Скорость охлаждения составляла не менее 20 °C/с. Микроструктуру изучали на световом микроскопе OLYMPUS GX-41. Образцы полировали с использованием алмазной суспензии фракций 9, 6 и 3 мкм. Их также подвергали электролитическому травлению при 12 В в 6 C₂H₅OH + 1 HClO₄ + 1 водном растворе глицерина.

Склонность к образованию горячих трещин обусловлена низкой пластичностью в твердожидком состоянии. Это состояние возникает в интервале кристаллизации сплава. Это приводит к образованию твердого тела отливки, которое является слишком хрупким и одновременно с этим подвергается усадке. Температура неравновесного солидуса в системе Al-Zn-Mg около 483 °C, поэтому интервал кристаллизации слишком широк по сравнению со сплавами системы Al-Si. При этой температуре выделяется Т-фаза (Al₂Mg₃Zn₃). Вследствие растворения некоторого количества Zn и Mg в (Al) наблюдается недостаток эвтектической жидкости для заполнения возникших усадочных пор. При этом легирование железом и эвтектикообразующими элементами способствует образованию нерастворимых фаз Al₉FeNi, (Al, Zn)₄Ca, Al₁₀CaFe₂, Al₁₀CeFe₂ и Al₄Ce равновесного эвтектического происхождения при температуре выше 500 °C (рис. 1).

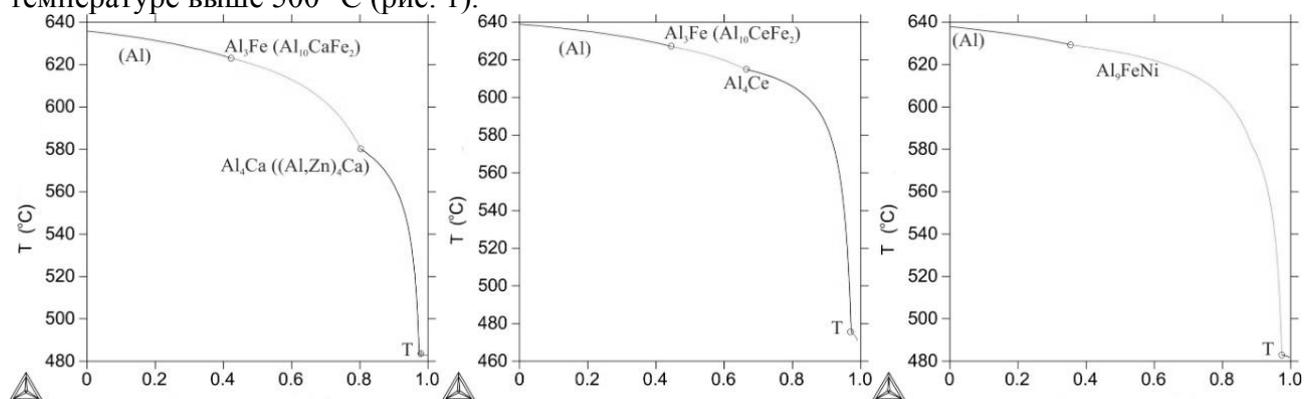
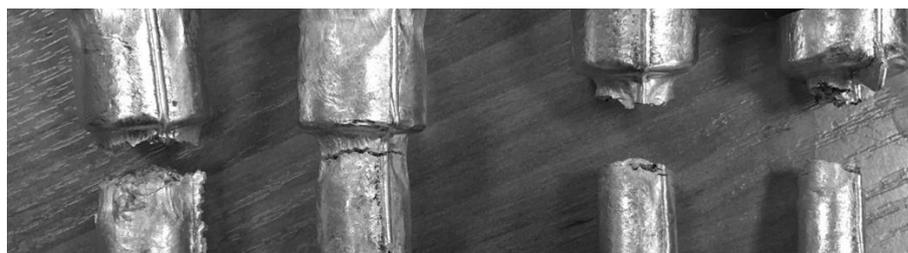


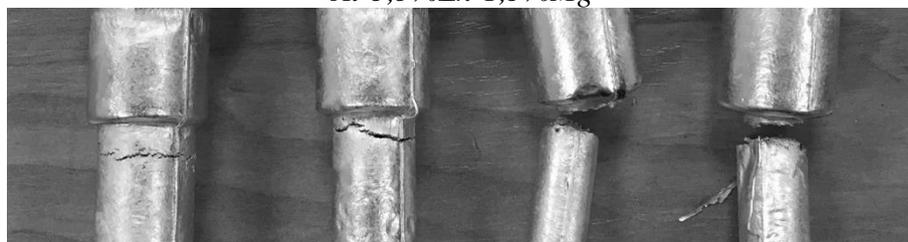
Рис.1 Графики неравновесной кристаллизации экспериментальных сплавов Sheil-Goulliver.

При реализуемых скоростях затвердевания нижняя граница эффективного диапазона затвердевания 80 % твердых фаз ниже в сплавах с добавками эвтектикообразующих элементов, чем аналогичная температура в матричных сплавах, соответственно образующейся эвтектики относительно достаточно для заполнения горячих трещин. Это было подтверждено во время теста на склонность к образованию горячих трещин. На рис.2 показаны литейные свойства экспериментальных сплавов Al-5,5Zn-1,5Mg-1Ce-0,5Fe, Al-5,5Zn-1,5Mg-1Ca-0,5Fe, Al-5,5Zn-1,5Mg-1Ni-0,5Fe, они лучше, чем у сплавов без эвтектикообразующих элементов (Al-5,5Zn-1,5Mg, Al-5,5Zn-1,5Mg-0,5Fe).

Структура матричного сплава Al-5,5Zn-1,5Mg представляет собой алюминиевую матрицу и неравновесную Т-фазу, которая является основной упрочняющей фазой в матричных сплавах. На рис. 3 показана структура сплава Al-5,5Zn-1,5Mg-0,5Fe. На ней кроме Т-фазы появляется фаза Al₃Fe которая выделяется в виде пластинок на границах дендритных ячеек. С добавлением кальция в сплав заметно исчезновение фазы Al₃Fe и появление фазы Al₁₀CaFe₂, которая имеет скелетообразную морфологию. Также на рис. 3 показана структура сплава Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ni-0,5%Fe. Многие исследования показывают, что этот тип сплава отлично поддается сфероидизирующей термообработке, из него изготавливаются фасонные отливки и кованные изделия с высокой пластичностью и прочностью.



Al-5,5%Zn-1,5%Mg



Al-5,5%Zn-1,5%Mg-0,5%Fe



Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ce-0,5%Fe



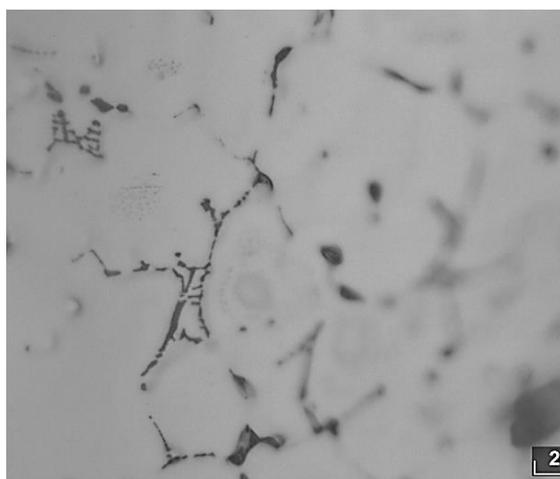
Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ca-0,5%Fe



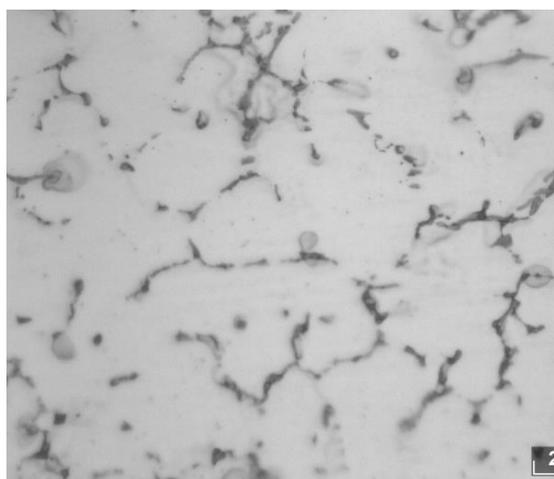
Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ni-0,5%Fe

Рис.2 Литейные свойства экспериментальных сплавов.

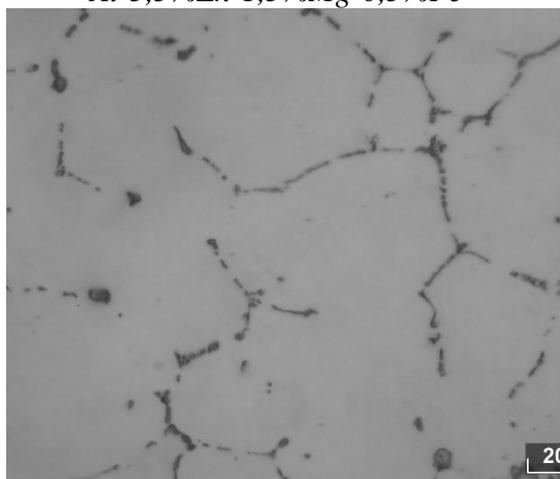
Представленная структура содержит достаточно округлые и мелкие по форме пластины интерметаллидов которые соответствуют фазе Al_9FeNi (рис. 1). Твердый раствор алюминия находится в пересыщенном состоянии, несмотря на присутствие Т-фазы. Микроструктура кальцийсодержащего сплава $Al-5,5\%Zn-1,5\%Mg-1\%Ca-0,5\%Fe$ имеет отдельные эвтектические составляющие, но из-за специфического образования $(Al, Zn)_4Ca$ он содержит включения формы рыбьей кости. Идентифицировать фазу $Al_{10}CaFe_2$ немного сложно, но наличие железа в сплаве и отсутствие игольчатых фаз указывает на ее возникновение. Структура сплава $Al-5,5\%Zn-1,5\%Mg-1\%Ce-0,5\%Fe$ сопоставима со сплавом $Al-5,5\%Zn-1,5\%Mg-1\%Ni-0,5\%Fe$, но имеет меньшее количество Т-фазы. Фазу $Al_{10}CeFe_2$ сложно найти но наличие железа в сплаве и диаграмма кристаллизации сплава полученная с помощью программного обеспечения Thermo-Calc косвенно доказывает ее наличие в экспериментальном сплаве



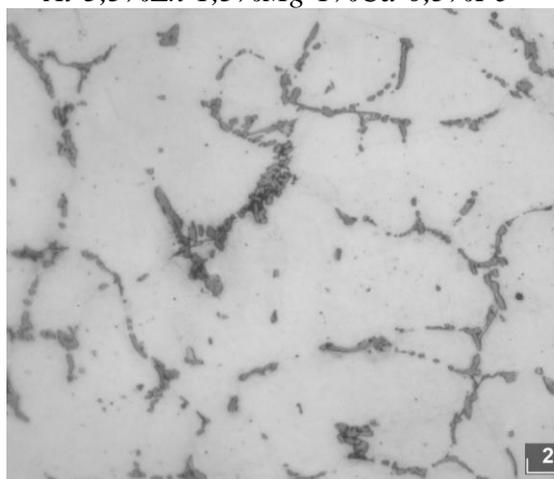
Al-5,5%Zn-1,5%Mg-0,5%Fe



Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ca-0,5%Fe



Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ce-0,5%Fe



Al-5,5%Zn-1,5%Mg-1%Ni-0,5%Fe

Рис.3 Микроструктуры экспериментальных сплавов.

Проведенное исследование показало улучшение литейных свойств в сплавах с добавлением эвтектикообразующих элементов (Ni, Ca, Ce) относительно матричного сплава и железосодержащего сплава. Так же в легированных сплавах наблюдается исчезновение фазы Al_3Fe , что благоприятно сказывается на механических свойствах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-00345).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Hatch, J.E. *Aluminum: Properties and Physical Metallurgy*. Ohio: American Society for Metals, 1984. p. 424.
2. Glazoff, M., Khvan, A., Zolotorevsky, V., Belov, N., Dinsdale, A. *Casting Aluminum Alloys: 2nd Edition: Their Physical and Mechanical Metallurgy*. Elsevier, 2018. p. 608
3. Závodskáa, D., Tillováa, E., Švecováa, I., Kuchariková, L., Chalupová, M. *Secondary cast Al-alloys with higher content of iron*. *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, 2018, pp. 26680–26686.
4. Yang, H., Ji S., Fan, Z. *Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al–Si–Cu alloys*. *Materials & Design*. 2015. vol. 85, pp. 823–832.
5. Shurkin, P.K., Dolbachev, A.P., Naumova, E.A., Doroshenko, V.V. *Effect of iron on the structure, hardening and physical properties of the alloys of the Al-Zn-Mg-Ca system*. *Tsvetnye Metally*. 2018. no. 5, pp. 69–77.
6. Mann, V.Kh., Alabin, A.N., Krokhin, A.Yu., Frolov, A.V., Belov, N.A. *New Generation of High Strength Aluminum Casting Alloys*. *Light Metal Age*. 2015. vol. 73, №5, pp. 44–47.
7. Goto, S., Kim, B-II., Park, H.-H., Belov, N.A., Zolotorevkij, V.S., Aso, S., Komatsu Y. *Application of Multiphase Eutectics to Development of High Strength Cast Aluminum Alloys*.

Journal of Society of Materials Engineering for Resources of Japan. 2002. vol.15, no. 2, pp.66-73.

8. Lai, J.-P., Jiang, R.-P., Liu, H.-S., Dun, X.-L., Li, Y.-F., Li, X.-Q. *Influence of cerium on microstructures and mechanical properties of Al-Zn-Mg-Cu alloys*. Journal of Central South University. 2012. vol. 19, issue 4, pp. 869–874.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ 12%CR-4%CO МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ
THE STUDY OF SHORT-TERM CREEP BEHAVIOR OF A 12%CR-4%CO MARTENSITIC STEEL FOR STEAM BLADES**

Никитин И.С., Федосеева А.Э.

Nikitin I.S., Fedoseeva A.E.

¹ *Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, nikitin_i@bsu.edu.ru*

Современное развитие энергетического машиностроения направлено на увеличение количества сгораемого твердого топлива (для угольных электростанций) вследствие увеличения температуры сгорания и сокращения количества вредных выбросов (в т.ч. углекислого газа) в атмосферу. Этого можно добиться, введя в эксплуатацию энергоблоки, работающие при суперсверхкритических параметрах пара (ССКП), а именно, давлении пара 30 МПа и температуре пара 620-650°C, которые являются недостижимыми при применении традиционных ферритных сталей [1,2]. Переход на ССКП пара позволит повысить КПД энергоблоков с 36% до 45% по сравнению с энергоблоками, разработанными в начале 60-х годов прошлого века. В течение последних 50 лет основными материалами для котельных и турбинных установок электростанций являлись стали перлитного (12X1M1Ф, 15X1MФ, P22) и бейнитного класса (P23, P24). При всех своих различиях по химическому и фазовому составу эти стали объединяют принципы легирования, схема термической обработки и получаемая структура. В РФ на данный момент отсутствуют сертифицированные высокотемпературные материалы для паровых турбин, что сдерживает развитие российских энергоблоков. Таким образом, принципиальным вопросом является разработка отечественных жаропрочных сталей нового поколения, работоспособных при температурах до 650°C, что даст возможность строить энергоблоки с максимальными параметрами пара до 620°C при давлении до 300 атмосфер. Эта проблема может быть решена при использовании наноструктурированных жаропрочных сталей мартенситного класса нового поколения, сохраняющих жаропрочные и коррозионные свойства при экстремальных условиях действия высокотемпературной рабочей среды. Эти стали имеют не только высокое сопротивление ползучести, но и относительно низкую стоимость, что обеспечивает высокую эффективность их использования. Исследуемые стали могут быть использованы в качестве материала для изготовления лопаток паровых турбин для тепловых электростанций, работающих на ССКП пара (T=620-650°C, P=250-350 атмосфер). Высокое сопротивление ползучести 9-12%Cr мартенситных сталей достигается за счет формирования структуры троостита отпуска со строгой иерархической структурой после термической обработки [1-4]. Границы исходных аустенитных зерен и реек стабилизированы зернограницными частицами карбида $M_{23}C_6$ и фазы Лавеса, в то время как мелкие карбонитриды MX внутри реек выступают в качестве препятствий для движения дислокаций.

На основе предыдущих работ был разработан микроструктурный дизайн 12%Cr сталей путем оптимизации аустенит- и феррит-стабилизирующих элементов. Было показано, что только микроструктурный дизайн, основанный на низком содержании азота, обеспечивает высокую длительную прочность при долговременной ползучести мартенситных сталей с 10-12% хрома [3,4]. Увеличение содержания хрома до 12% в изучаемых сталях, необходимое для повышения сопротивления окислению вплоть до 650°C, в совокупности с низким содержанием азота было скомпенсировано увеличением содержания элементов замещения,

стабилизирующих аустенит, а именно повышено содержание кобальта до 4% и бора до 0,012%, добавлена медь до 1%. Скорректированный микроструктурный дизайн новых сталей позволил получить содержание дельта-феррита менее 10% (рис. 1а). Повышение содержания кобальта и бора должно обеспечить замедление диффузионно-контролируемых процессов типа переползания дислокаций и укрупнения частиц вторичных фаз по механизму Оствальда. Добавление меди обусловлено возможностью образованием нанокластеров с размером 3-5 нм при отпуске, которые, являясь местами зарождения частиц фазы Лавеса, выделяемых при ползучести, провоцируют более мелкодисперсное распределение этой фазы. Комплексное воздействие указанных легирующих элементов должно способствовать повышению сопротивления ползучести 12%Cr сталей. Целью настоящей работы является установление свойств при кратковременной ползучести при 650°C для 12%Cr исследуемой стали и сравнение с 9%Cr сталями, на основе которых был разработан химический состав 12%Cr исследуемой стали.

Химический состав изучаемой 12%Cr-4%Co стали в сравнении с 9%Cr сталями представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав изучаемой 12%Cr-3%Co стали в сравнении с 9%Cr сталями

Плавка	C	Cr	Co	Mo	W	V	Cu	Nb	B	N	Si	Mn
12%Cr-4%Co	0.09	11.3	3.8	0.63	2.4	0.2 4	0.78	0.07	0.009	0.00 3	0.03	0.0 6
9%Cr-3%Co	0.12	9.3	3.1	0.44	2.0	0.2 3	-	0.06	0.005	0.05	0.08	0.2 0
9%Cr (P92)	0.10	8.8	-	0.51	1.6 0	0.2 3	-	0.07	0.003	0.05	0.17	0.5 4

Исследуемая 12%Cr-4%Co сталь была выплавлена в Институте черной металлургии (Institut für Eisenhüttenkunde (IENK)), г. Аахен, Германия в вакуумно-индукционной печи, что позволило получить низкое содержание таких элементов, как N, Mn, Ni, S, P и Al и высокое содержание бора. Термическая обработка всех сталей включала в себя нормализацию с температуры (1050±10)°C, время выдержки 1 час, охлаждение на воздухе, и последующий отпуск в течение 3 часов при температуре (770±10)°C для 12%Cr-4%Co стали и (750±10)°C для 9%Cr сталей, охлаждение на воздухе. Плоские образцы с длиной рабочей части 25 мм и поперечным сечением 7×3 мм² и цилиндрические образцы с длиной рабочей части 60 мм и диаметром 6 мм были испытаны на длительную прочность при температуре 650°C при приложенных напряжениях, варьируемых от 180 МПа до 120 МПа с шагом 20 МПа. Исследования структуры были выполнены с использованием оптического микроскопа Olympus GX71 с программами для количественного анализа изображения и сканирующего электронного микроскопа Quanta 600FEG (СЭМ).

На рис. 1 представлены изображения исходной структуры исследуемой 12%Cr-4%Co стали перед испытанием на длительную прочность, полученные методом оптической металлографии и растровой электронной микроскопии, после термической обработки, заключающейся в нормализации с 1050°C с последующим отпуском при 770°C в течение 3 часов.

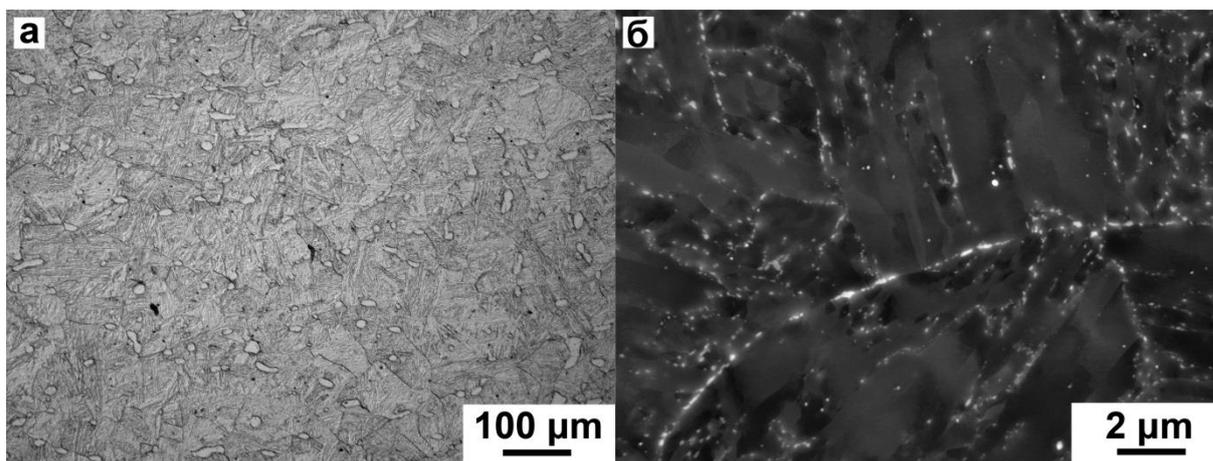


Рис.1 Исходная структура изучаемой 12%Cr-4%Co стали перед испытанием на длительную прочность.

Размер исходного аустенитного зерна после нормализации с 1050°C составил 51 мкм (рис. 1а). Исходная структура имеет строгий иерархический характер: исходные аустенитные зерна разделяются на блоки, которые, в свою очередь, делятся на пакеты, которые состоят из мартенситных реек. Средний размер мартенситных реек составляет около 300 нм. Высокая плотность дислокаций ($\sim 2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) была обнаружена внутри мартенситных реек. Частицы карбидов $M_{23}C_6$, обогащенные Cr, Fe и W, декорируют границы исходных аустенитных зерен, пакетов, блоков и мартенситных реек (рис. 1б). Средний размер частиц $M_{23}C_6$ по границам исходных аустенитных зерен и мартенситных реек составил около 70 нм. Внутри мартенситных реек различимы частицы карбидов NbC со средним размером 40 нм.

Механическое поведение при ползучести изучаемой 12%Cr-4%Co стали в сравнении с 9%Cr сталями представлено на рис. 2.

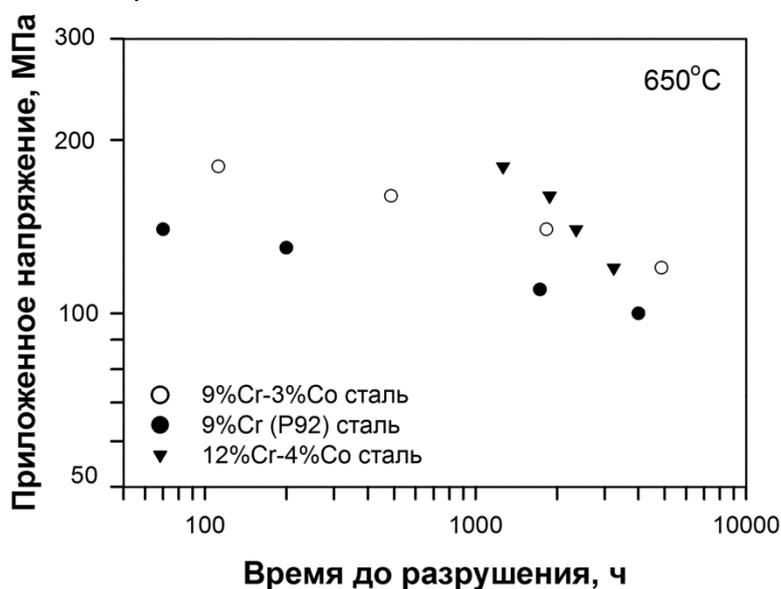


Рис.2 Зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения 12%Cr-4%Co стали в сравнении с 9%Cr сталями после испытаний на длительную прочность при 650°C.

Из рис. 2 видно, что при испытаниях на длительную прочность в условиях 650°C/180-140 МПа исследуемая 12%Cr-4%Co сталь демонстрирует значительный прирост во времени до разрушения. Так, при сравнении с безкобальтовой 9%Cr сталью прирост времени до разрушения для исследуемой 12%Cr-4%Co стали при приложенных напряжениях 160, 140 и 120 МПа составил 188, 33 и 6 раз, соответственно. При приложенных напряжениях 180, 160 и 140 МПа время до разрушения для исследуемой 12%Cr-4%Co стали в 11, 4 и 2 раза больше, чем для 9%Cr-3%Co стали. Однако, в условиях ползучести 650°C/120 МПа время до

разрушения исследуемой 12%Cr-4%Co стали и 9%Cr-3%Co стали близки, исследуемая сталь не имеет преимуществ в сопротивлении ползучести при приложенных напряжениях ниже 120 МПа.

Предполагается, что высокое сопротивление ползучести исследуемой 12%Cr-4%Co стали в области кратковременной ползучести обусловлено высокой термической стабильностью структуры троостита отпуска, сформированной после термической обработки (рис. 1). Тесно располагаясь по границам зерен/субзерен/реек, зернограничные частицы вторичных фаз стабилизируют их, в то время как частицы, расположенные равномерно по объему матрицы, препятствуют перестройке дислокаций в более устойчивые низкоэнергетические конфигурации, оказывая сдерживающую силу Зинера [3,4]. Таким образом, стабилизируя границы зерен/субзерен/реек и сдерживая решеточные свободные дислокации, частицы вторичных фаз повышают стабильность структуры троостита отпуска в процессе кратковременной ползучести, что положительно сказывается на сопротивлении ползучести стали.

Работа выполнена за счет гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Конкурс - МК-2019) (соглашение № 075-15-2019-1165). Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»» за предоставленное оборудование для проведения механических испытаний и структурных исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Abe F. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrided // International journal of pressure vessels and piping, 2007, Vol. 84. Pp. 3-12.
2. Armaki H.G.H., Chen R.P., Maruyama K., Igarashi M. Premature creep failure in strength enhanced high Cr ferritic steels caused by static recovery of tempered martensite lath structure // Materials science and engineering A, 2010, Vol. 527. Pp. 6581-6588.
3. Mishnev R, Dudova N., Kaibyshev R., On the origin of the superior long-term creep resistance of a 10% Cr steel // Materials science and engineering A, 2018, Vol. 713. Pp. 161-173.
4. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel // Materials science and engineering A, 2016, Vol. 654. Pp. 1-12.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $LaB_6-W_2B_5$ SOLID-STATE SYNTHESIS OF COMPOSITES IN $LaB_6-W_2B_5$ SYSTEM

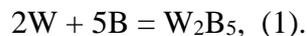
Новоселов Е.С., Несмелов Д.Д., Орданьян С.С.
Novoselov E.S., Nesmelov D.D., Ordanyan S.S.

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

Традиционно гексаборид лантана широко применяется в качестве материала термоэлектронных эмиттеров, компонентов сверхвысокотемпературной керамики (УНТС) и в качестве поглотителя электромагнитного излучения в ближней ИК-области спектра [1 - 3]. Для всех этих применений существенное значение имеют механические и термомеханические характеристики материала, в первую очередь – трещиностойкость и термостойкость. Монокристаллический и поликристаллический горячепрессованный LaB_6 (без добавления других фаз) демонстрируют довольно низкий уровень этих характеристик. Для повышения уровня механических свойств целесообразно создание композиционных керамик с дисперсно-упрочнённой структурой, второй фазой в которых является борид переходного металла [4]. Однако существует ряд трудностей при подготовке шихты: высокотвёрдые бориды плохо поддаются измельчению и склонны к агломерации при перемешивании, что приводит к локальным отклонениям состава и, как следствие, неоднородности структуры будущего

материала. Одним из перспективных путей преодоления этих проблем является совместный синтез композиционных порошковых смесей в системах $\text{LaB}_6\text{-Me}_x\text{B}_y$, где Me – Ti, Zr, Hf, Nb, V, Cr, W и другие переходные металлы.

В настоящей работе осуществлён совместный синтез гетерофазной порошковой смеси в системе $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$. В качестве исходных соединений использованы порошковые элементарные W и B чистотой 99%. Синтез W_2B_5 осуществляли твердофазным взаимодействием по реакции:



Реакция носит выраженный экзотермический характер ($\Delta H = 176$ кДж/моль), в результате чего происходит перегрев смеси и быстрый рост крупных кристаллов. С целью снизить интенсивность выделения тепла для ограничения роста кристаллов и провести in-situ синтез и спекание, в исходную смесь вольфрама и бора вводили LaB_6 (чистота не менее 98,5 %). Количество LaB_6 было рассчитано таким образом, чтобы в результате синтеза сформировалась смесь LaB_6 и W_2B_5 в эвтектическом соотношении (30 : 70 мол. %) [5]. Смешение шихты осуществляли в атриторе в среде бензина БР-2 мелющими телами из SiC в течение 2 часов при частоте вращения вала 400 об/мин.

Синтез проводили в режиме реакционного горячего прессования с выдержкой 15 мин. при температуре 1900 °С и давлении 30 МПа с использованием установки Thermal Technology HP20-3560-20. Фазовый состав полученных образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku SmartLab 3, $\text{CuK}\alpha$ излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01 °), элементный анализ проводили методом микрорентгеноспектрального анализа (Aztec X-Act), структуру исследовали методом растровой электронной микроскопии (Tescan Vega 3 SBH).

Относительная плотность полученных образцов находилась в диапазоне 94-96 % от теоретического значения. Структура керамики представлена двумя фазами (рис. 1, а) – LaB_6 и W_2B_5 . Локально присутствуют включения элементарного бора (черные включения на рис. 1, а), что вероятно, связано с недостаточной степенью гомогенизации смеси за время смешения в атриторе. Этим же можно объяснить наличие относительно крупных (до 50 мкм) областей W_2B_5 (светлая фаза на рис. 1,б). В хорошо гомогенизированных областях отмечен рост пластинчатых кристаллов W_2B_5 толщиной около 2-3 мкм и длиной до 15 мкм. При создании выгодных условий для формирования подобной структуры можно добиться упрочнения материала за счёт «самоармирования» пластинчатыми кристаллами W_2B_5 .

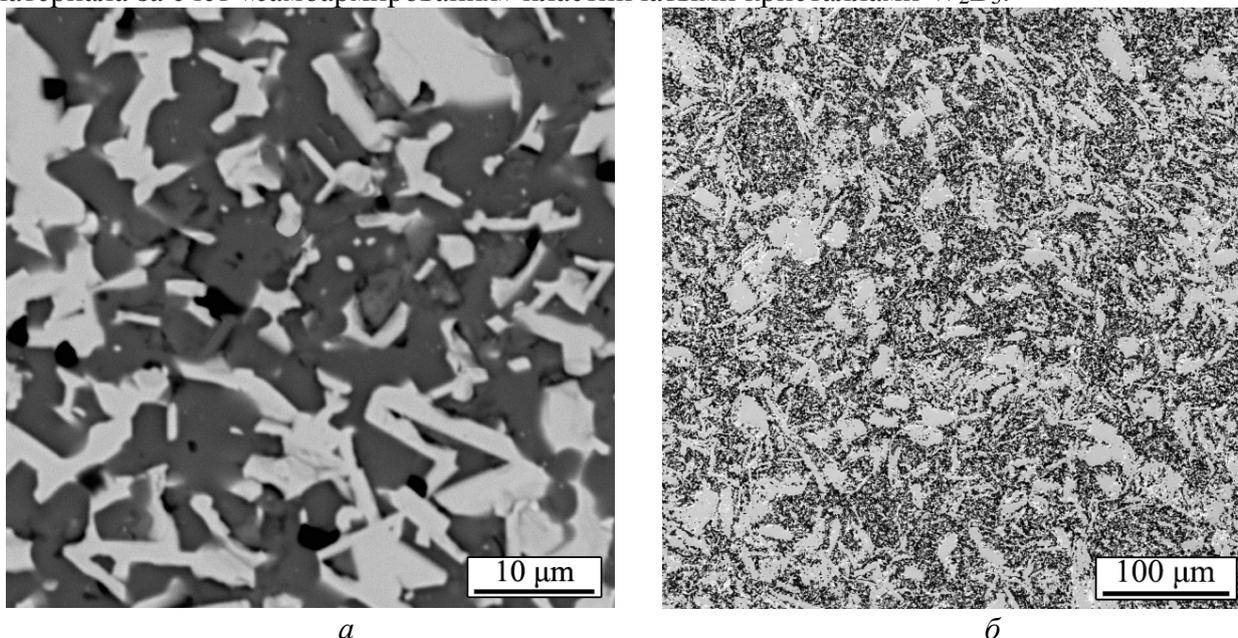


Рис.1 Структура образцов $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, никаких фаз, кроме LaB_6 и W_2B_5 не зафиксировано. Таким образом, методом реакционного горячего прессования экспериментально получены образцы керамики в системе $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ с относительной

плотностью около 95 % от теоретического значения. В областях с высокой степенью гомогенизации исходной шихты удалось ограничить рост зёрен W_2B_5 и получить «самоармированную» пластинчатыми кристаллами структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проект № 18-33-20221 мол_а_вед «Структура эвтектик и гетеровалентных твёрдых растворов на основе гексаборидов РЗМ: влияние заместителей на оптические, термодинамические и теплофизические свойства».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Taran A., Voronovich D., Oranskaya D. et al. Thermionic emission of LaB_6 - ZrB_2 quasi-binary eutectic alloy with different ZrB_2 fibers orientation //Functional materials. – 2013. - №4. – С. 485-488.
2. Sani E., Mercatelli L., Meucci M. et al. Lanthanum hexaboride for solar energy applications //Scientific Reports. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 718..
3. Mattox T., Urban J. Tuning the Surface Plasmon Resonance of Lanthanum Hexaboride to Absorb Solar Heat: A Review //Materials. – 2018. – Т. 11. – №. 12. – С. 2473.
4. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O. et al. High-temperature strength of directionally reinforced LaB_6 - TiB_2 composite //Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Т. 505. – №. 1. – С. 130-134.
5. Орданьян С.С., Д.Д. Несмелов, С.В. Вихман. Взаимодействие в системе $LaB_6 - W_2B_5$ // Неорганические материалы. – 2009. – №. 7 – Т. 45. – С. 816 – 819.

РАЗРАБОТКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ (Zr,U)N ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕАКТОРА DEVELOPMENT OF A FUEL ELEMENT ON THE BASIS OF THE COMPOSITION (ZR,U)N FOR A HIGH-TEMPERATURE REACTOR

Огарков А.И.¹, Ковалев И.А.¹, Шокодько А.В.¹, Ашмарин А.А.¹, Тенишев А.В.²,
Кочанов Г.П.¹, Пенкина Т.Н.¹, Фомина А.А.¹, Шокодько Е.А.³, Чесноков А.А.¹,
Шорников Д.П.², Чернявский А.С.¹, Иевлев В.М.^{1,4}, Солнцев К.А.^{1,4}

Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Shokodko A.V., Ashmarin A.A., Tenishev A.V., Kochanov G.P.,
Penkina T.N., Fomina A.A., Shokodko E.A., Chesnokov A.A., Shornikov D.P., Chernyavskii A.S.,
Ievlev V.M., Solntsev K.A.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
aogarkov@imet.ac.ru

² Россия, Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ"

³ Россия, Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет

⁴ Россия, Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке новых высокотемпературных реакторов малой мощности, которые могут быть использованы в качестве реакторов специального назначения. Они характеризуются высоким удельным энерговыделением активной зоны (АЗ) (температура до 1 500 °С), доступностью материалов, надежностью конструкции. К рассматриваемому типу реакторов относятся высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы (ВТГР), однако имеющиеся концепции их обладают определенными недостатками. Повышенное энерговыделение АЗ предъявляет особые требования к конструкционным и топливным материалам реактора.

В настоящей работе предпринята попытка по разработке нитридного топлива (Zr,U)N. Материал на основе (Zr,U)N отличается простотой получения при применении подхода окислительного конструирования. На рис. 1 приведено поперечное сечение прототипа ТВЭЛа,

собранный из пластин, которые представляют собой композит $(Zr,U)N$ с покрытием ZrN .

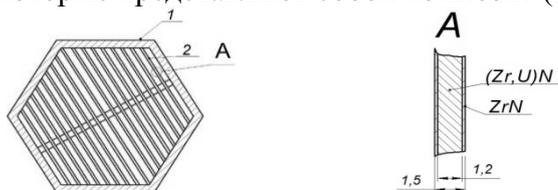


Рис.1 Конструкция ТВЭЛа высокотемпературного реактора. 1 – кожух тепловыделяющей сборки (ТВС) (молибден, ванадиевый сплав, нитрид титана или нитрид циркония), 2 – пластинчатый ТВЭЛ; А – поперечное сечение пластинчатого ТВЭЛа.

Композиция $(Zr,U)N$ обладает высокой температурой плавления ($\sim 3\,000\text{ }^\circ\text{C}$). Применяемая тепловая схема является одноконтурной, теплосъем осуществляется гелием, регулирование – стержнями из карбида бора.

С целью создания нитридного топлива для перспективного высокотемпературного реактора аргонно-дуговой плавкой получали сплав $Zr - 5; 10\text{ масс. \% } U$, из которого прокатывали пластины толщиной 0.3 мм . Затем пластины разрезали и придавали им требуемую форму. Далее с применением подхода окислительного конструирования была проведена их нитридизация при $2\,400\text{ }^\circ\text{C}$, вследствие чего формировалась композиция $(Zr,U)N$. Выбранный режим нитридизации является наиболее оптимальным для получения нитридной керамики с заданными характеристиками.

Поверхность исходных образцов полученного сплава $Zr-U$ исследовали посредством РЭМ. В результате энергодисперсионного микроанализа исходной поверхности образцов установлено, что содержание урана в сплаве соответствует заявленному и его распределение равномерное.

В течение 6 мин. нитридизации на поверхности образца сплава $Zr - 5\text{ масс. \% } U$ формируется нитридный слой с содержанием азота, соответствующим эквиатому составу ZrN . Содержание урана в образующемся приповерхностном слое меньше, чем в исходном сплаве, что возможно объяснить тем, что химическое взаимодействие циркония с азотом начинается при более низкой температуре и протекает быстрее, чем с ураном, а также диффузией циркония из объема образца на его поверхность. В процессе нитридизации (11 мин.) концентрация урана в непрореагировавшей металлической фазе достигает соотношения $Zr/U \sim 1.5$. С ростом нитрида и увеличением содержания урана в непрореагировавшей металлической фазе в объеме образца обнаруживаются трехмерные дефекты (полости), содержащие конгломераты с повышенным содержанием урана. В объеме сформировавшегося нитрида выявлено присутствие фаз со структурой, отличной от структуры нитрида циркония. После реализации процесса полной нитридизации сплава $Zr - 5\text{ масс. \% } U$ протекает выравнивание концентрации нитрида урана из объема образца к его поверхности; состав нитрида циркония в объеме образца не соответствует эквиатому и характеризуется недостатком по азоту ZrN_{1-x} . Нагрев образца в атмосфере азота в течение 90 мин. инициирует процесс собирательной рекристаллизации нитрида циркония, сопровождающийся перераспределением урана с локализацией по дефектам структуры – преимущественно по границам зерен. Согласно рентгеновской дифрактометрии в объеме образца обнаруживается незначительное содержание интерметаллидов урана.

Процесс нитридизации сплава $Zr - 10\text{ масс. \% } U$ при $2\,400\text{ }^\circ\text{C}$ носит схожий характер.

Таким образом, впервые прямой нитридизацией сплава $Zr-U$ с применением подхода окислительного конструирования получена нитридная керамика, воспроизводящая форму исходной металлической заготовки. В процессе высокотемпературной нитридизации сплава происходит снижение содержания урана в приповерхностном слое с одновременным концентрированием его в непрореагировавшей металлической фазе, что связано с большим химическим сродством циркония к азоту по сравнению с ураном. Цирконий диффундирует из объема образца на его поверхность с образованием ZrN в то время, как уран локализуется в объеме непрореагировавшей металлической фазы, в которой возможно образование

трехмерных дефектов (полости). После реализации процесса полной нитридации сплава и нагреве его при температуре синтеза в атмосфере азота происходит собирательная рекристаллизация нитрида циркония и протекает выравнивание концентрации нитрида урана из объема образца к его поверхности.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект по. 14-13-00925), при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта по. 19-03-00983, в рамках государственного задания по. 075-00746-19-00 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СВОЙСТВА SiC-КЕРАМИКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФАЗУ Tl_2CN PROPERTIES OF SiC CERAMICS CONTAINING A PHASE OF Tl_2CN

Перевислов С.Н.

Perevislov S.N.

*ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
perevislov@mai.ru*

Материалы на основе карбида кремния нашли широкое применение благодаря уникальному комплексу свойств, включающих в себя высокую теплопроводность, механическую прочность, ферромагнетизм и коррозионную стойкость. Термостойкая керамика из SiC применяется в качестве отдельных деталей автомобиля, газовых турбин, защитных стенок для ядерных реакторов, теплообменников, нагревателей, подложек интегральных схем и оптических зеркал. Однако SiC-керамика имеет низкую электропроводность (2,4, 3,0, 3,3 и 3,4 эВ, соответственно для кристаллических структур 3C, 6H, 4H и 2H) [1]. Спеченные материалы системы SiC–AlN–MeO, характеризуются удельной электропроводностью 10^2 – 10^3 См/см, что объясняется большой донорной связью, полученной благодаря азотной примеси от нитрида, которая замещает углерод в кристаллической решетке карбида кремния [2]. Керамика с такой высокой электропроводностью является отличным материалом для микроэлектроники. Альтернативным способом, позволяющим повысить электропроводность и снизить электросопротивление SiC-керамики, является введение электропроводящих фаз, таких как MoSi₂, NbC–Ti, TiN и графен, что также уменьшает уровень электрического удельного сопротивления (10^{-2} – 10^{-3} Ом·см при комнатной температуре). В работах [3–5] получены плотные композиционные материалы SiC–TiN, что усиливало уплотнение и улучшало механические и электрические свойства (удельная электропроводность 182 См/см).

Методика эксперимента

В работе использовали порошки: α -SiC ($d_{0,5} = 0,8$ мкм), оксидов Y₂O₃ ($d_{0,5} = 1,2$ мкм) и Al₂O₃ ($d_{0,5} = 0,8$ мкм), общим количеством 5 мас. %, в соотношении, соответствующем составу алюмоиттриевого граната (YAG). В материал добавляли порошок TiN ($d_{0,5} = 1,5$ мкм) в количестве 10–30 мас. %.

Оксиды перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч в среде этилового спирта, в шихтовую смесь добавляли порошок α -SiC, а затем TiN и перемешивали еще 10 ч. Гомогенную суспензию сушили и гранулировали. Шихтовой порошок засыпали в графитовую пресс-форму. Образцы термообработывали методом горячего прессования при температуре 1900 °С, давлении 30 МПа в течение 15 мин в атмосфере N₂.

Плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Фазовый состав исследовали на дифрактометре Rigaku Smartlab 3. Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине ShimadzuAG-300kNX. Модуль упругости изучали резонансным методом на установке Звук-130. Твердость по Виккерсу и коэффициент трещиностойкости определяли методом индентирования на твердомере ТП–7р–1. Исследования микроструктуры проводили методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan

Vega 3 SBH. Оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ(ТУ).

Результаты работы и их обсуждение

В процессе спекания образующийся жидкий расплав (YAG) способствует уплотнению материала по механизму скольжения частиц относительно друг друга с последующим массопереносом материала. При введении 20–30 мас. % TiN наблюдается взаимодействие нитрида титана с SiC с образованием Ti_2CN . Нитрид титана в небольшом количестве (≤ 10 мас. %) взаимодействует с оксидами с образованием частично стекловидных фаз оксисиликата титана, частично газообразных оксидов титана, поэтому на дифрактограмме присутствуют пики, соответствующие только карбиду кремния (рис. 1).

Микроструктура материала характеризуется наличием зерен карбида кремния, близких к сферической форме (темно серого цвета) и фазой Ti_2CN между ними (светло серого цвета) (рис. 2).

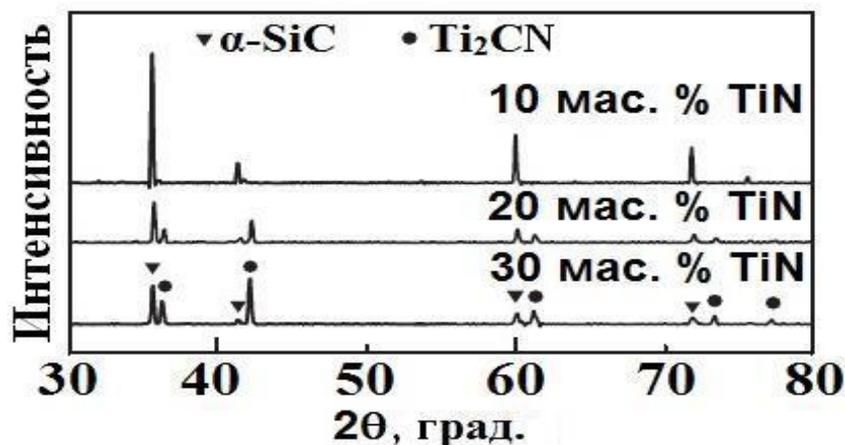


Рис.1 Результаты рентгенофазового анализа материалов SiC+(10–30 мас. % TiN)+YAG.

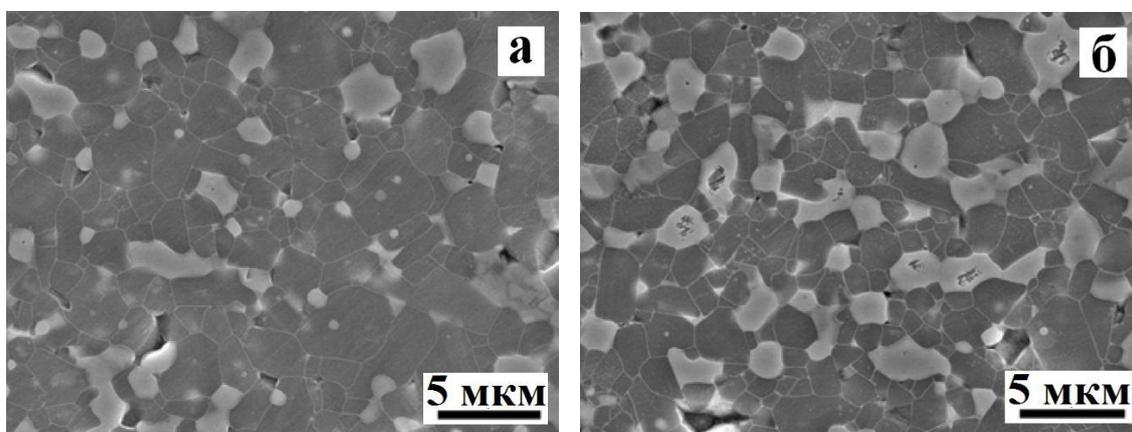


Рис.2 Микроструктура материала SiC+TiN+YAG с добавкой 20 мас. % TiN (а) и 30 мас. % TiN (б).

Добавление в материал от 10 до 30 мас. % TiN приводит к увеличению плотности горячепрессованной керамики с 98,6 % от теоретической ($3,66 \text{ г/см}^3$) до 99,1 % ($4,11 \text{ г/см}^3$) и снижению пористости (таблица 1). На модуль упругости и прочность при изгибе сильно влияют дефекты структуры, в материале с минимальной пористостью достигнут наиболее высокий уровень механических характеристик: $E_{упр} = 315 \pm 5 \text{ ГПа}$; $\sigma_{изг} = 617 \pm 10 \text{ МПа}$ (таблица 1). При наличии в материале второй фазы, более пластичной по сравнению с карбидом кремния, композиционный материал будет достигать большего уровня коэффициента трещиностойкости, по сравнению со стандартным, горячепрессованным SiC-материалом. Однако, поскольку TiN менее твердый, чем карбид кремния, композиционный материал характеризуется меньшими значениями твердости по Виккерсу (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства композиционных материалов SiC+TiN+YAG

Количество TiN, мас. %	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см ³	Пористость $P \pm 0,1$, %	Модуль упругости $E_{упр} \pm 5$, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа	Коэфф-т тещин-ти $K_{IC} \pm 0,1$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0,1$, ГПа
10	3,71	1,4	274	482	5,1	22,3
20	3,93	1,1	292	579	5,8	20,5
30	4,15	0,9	315	617	6,2	19,3

Заключение

Материалы системы SiC–Ti₂CN, полученные горячим прессованием композиции SiC+TiN, имеют большой потенциал в качестве керамики с улучшенными механическими характеристиками, что определяет их высокий уровень тепловой и электрической проводимости.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Persson C., Lindelfelt U. Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes // Journal of Applied Physics. 1997. V. 82. № 11. P. 5496–5508.
2. Kim Y. W., Lim K. Y., Kim K. J. Electrical resistivity of silicon carbide ceramics sintered with 1 wt. % aluminum nitride and rare earth oxide // Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. № 16. P. 4427–4434.
3. Liu Y., Wang, Y. Y., Yang, G. J., Feng, J. J., Kusumoto, K. Effect of nano-sized TiN additions on the electrical properties of vacuum cold sprayed SiC coatings // Journal of thermal spray technology. 2010. V. 19. № 6. P. 1238–1243.
4. Zhang L., Yang, H., Guo, X., Shen, J., Zhu, X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers // Scripta Materialia. 2011. V. 65. № 3. P. 186–189.
5. Guo X., Yang, H., Zhu, X., Zhang, L. Preparation and properties of nano-SiC-based ceramic composites containing nano-TiN // Scripta Materialia. 2013. V. 68. № 5. P. 281–284.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Si₃N₄–BN

CORROSION RESISTANCE OF SINTERED MATERIALS OF THE SYSTEM Si₃N₄–BN

Перевислов С.Н.

Perevislov S.N.

ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия
perevislov@mail.ru

Система Si₃N₄–BN представляет большой интерес благодаря уникальному сочетанию свойств, унаследованных от отдельных компонентов нитрида кремния и нитрида бора. Нитрид кремния обладает высокой твердостью, низкой плотностью и коэффициентом теплового расширения, устойчив к коррозии и нагреву. Обработанные горячим прессованием материалы на основе Si₃N₄ характеризуются высокой твердостью ($\sigma_{изг} = 600–700$ МПа) и коэффициентом трещиностойкости ($K_{IC} = 5,5–6,0$ МПа·м^{1/2}). Нитрид бора характеризуется низкой плотностью и коэффициентом термического расширения, хорошей обрабатываемостью, высокой коррозионной и эрозионной стойкостью, инертен к металлам и сплавам. Оптимальное сочетание теплофизических и механических свойств позволяет использовать композиционные материалы Si₃N₄–BN в подшипниках скольжения, роторных уплотнениях, используемых при работе в химически агрессивных средах, в тугоплавких материалах и для устройств, в станкостроении, машиностроении и аэрокосмической технике. Крайне важно правильно оценить химическую устойчивость используемых материалов к потокам агрессивных газов, нефтепродуктам, кислотным и щелочным растворам и т.д.

Устойчивость к коррозии керамических материалов зависит от химической природы

каждого компонента в композите, от методов производства, которые также определяют качество материалов. Обычно материалы на основе нитрида бора производят методом горячего прессования с добавлением 10-15 мас. % оксидных активирующих добавок, которые упрощают перестройку частиц во время спекания и улучшают уплотнение керамики. Однако из-за низкой производительности и высокого энергопотребления процесса горячего прессования в настоящее время предлагаются альтернативные методы спекания материалов.

В настоящей работе представлено исследование коррозионной стойкости в кислых растворах композитов системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, получаемых жидкофазным спеканием.

Материалы и методы

В качестве прекурсоров использовали порошки Si_3N_4 ($d_{0,5} = 1,2$ мкм) и гексагональный и турбостратный BN ($d = 2\text{--}5$ мкм). В качестве добавок для спекания использовали Y_2O_3 и Al_2O_3 с соотношением иттрий-алюминиевого граната - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG). Оксиды Y_2O_3 - $d_{0,5} = 1,0$ мкм и Al_2O_3 - $d_{0,5} = 0,8$ мкм перемешивали в барабанной мешалке с корундовым шаром для помола в течение 10 ч в среде этилового спирта. Суспензию сушили, затем порошок гранулировали и добавляли 20 % об. в композиционную смесь $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$. Нитридные порошки перемешивали в соотношении 20 об. % h-BN (t-BN) + 60 об. % Si_3N_4 и 30 об. % h-BN (t-BN) + 50 об. % Si_3N_4 в барабанной мешалке в течение 10 ч в среде этилового спирта. Суспензии сушили и гранулировали. Полученные порошковые смеси перемешивали с оксидами в течение 10 ч в среде этилового спирта. Суспензии сушили и пластифицировали 2 % водным раствором органического связующего, затем гранулировали, протирая через сито с размером ячеек 100 мкм. Из полученных шихтовых смесей при давлении 80 Мпа формовали образцы, размером $5 \times 5 \times 50$ мм, которые использовали для дальнейшей оценки физико-механических характеристик. Образцы высушивали при температуре $110\text{--}120$ °С в течение 10 ч и спекали в вакуумной печи с графитовым нагревателем при температуре 1780 °С в N_2 в течение 2 ч (материалы h-BN + Si_3N_4 + YAG) и в течение 3 ч (материалы t-BN + Si_3N_4 + YAG).

Плотность и пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Модуль упругости рассчитывали, измеряя резонансные колебания на установке «Звук-230». Прочность при трехточечном изгибе измеряли на разрывной машине «Shimadzu AG-300kNX». Исследования микроструктуры поверхности и фрактограммы выполнены на сканирующем электронном микроскопе «Tescan Vega 3».

Результаты работы и обсуждение

Микроструктура композиционного материала на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ характеризуется наличием пластинчатых зерен нитрида бора и вытянутых зерен нитрида кремния, образуемых в результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода (рис. 1,а), что повышает уровень механических свойств. На каждой частице Si_3N_4 при взаимодействии ее с оксидами образуется слой SiAlON толщиной 10–15 нм. Более активный порошок нитрида бора турбостратной структуры (t-BN) способствует формированию наиболее плотных материалов при спекании (таблица 1). Анализ микроструктур разных составов показывает, что зерна нитрида кремния не контактируют друг с другом (рис. 1,б), даже при высоком содержании Si_3N_4 в исходном составе. Повышенная доля аморфной фазы t-BN способствует контактному спеканию с зернами Si_3N_4 , благодаря присутствующему на поверхности зерен слою SiO_2 . Степень аморфности материала увеличивается при повышении содержания в исходном составе количества t-BN и Si_3N_4 . Такие материалы достигают высоких значений прочности при изгибе ($\sigma_{\text{изг}} = 161,4$ МПа). В плотной матрице материала, при введении 20 % об. оксидов, наблюдаются крупные поры, размером 10–20 мкм, в которых кристаллизуются из оксидного расплава мелкие (размером 3–5 мкм) зерна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Увеличение количества t-BN до 30 % об. приводит к более высокой пористости (15,5 %). Малая консолидация материалов, содержащих частицы гексагонального нитрида бора (h-BN), связана с низкой аморфностью порошка h-BN, что ухудшает их смачивание оксидным расплавом и препятствует процессу активного уплотнения при спекании. Оксидный расплав в следствие плохого смачивания частиц h-BN может не доходить до

зерен нитрида кремния. Фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 переход блокируется зернами h-BN, подавляя рост вытянутых зерен β - Si_3N_4 . Микроструктура материала, представленного пластинчатыми зернами h-BN (рис. 1,в), определяет низкий уровень прочности при изгибе (рис. 2). Разрушение композиционных материалов носит смешанный характер. Область материала, включающая зерна размером < 1 мкм разрушаются интеркристаллитно (межзеренное разрушение), а содержащая крупные зерна (> 1 мкм) – транскристаллитно.

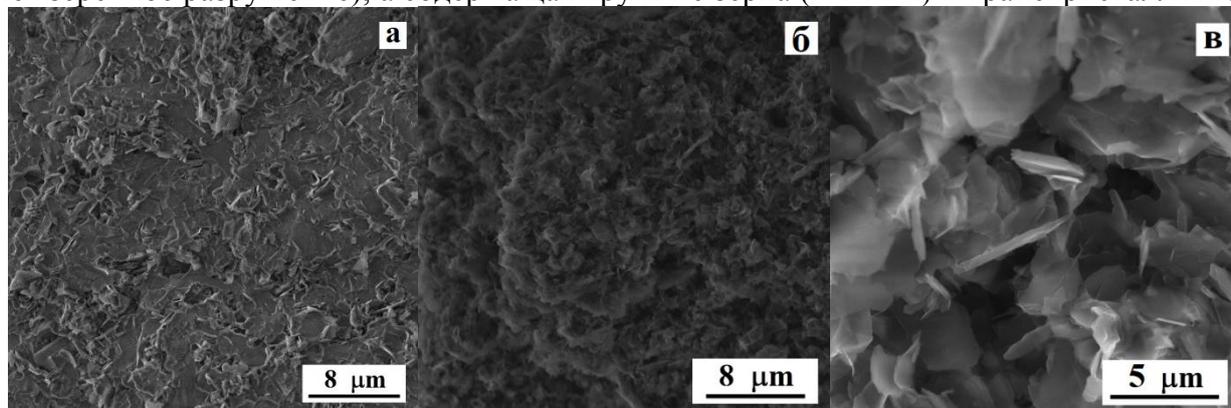


Рис.1 Микроструктура материалов системы Si_3N_4 -BN с 20 % об. t-BN (а); 30 % об. t-BN (б); 20 % об. h-BN (в).

Физические свойства материалов представлены в таблице 1.

С повышением содержания h-BN усадка материала уменьшается, что сопровождается низкой плотностью ($\rho = 1,91 \text{ г/см}^3$) и высокой объемной пористостью ($\Pi = 39,3 \%$). Введение 30 % об. t-BN способствует повышению усадки материала и снижению пористости до 15,5 % (таблица 1). Уменьшая концентрацию исходного порошка t-BN до 20 % об. можно снизить пористость и получить более плотные материалы. Снижая количество h-BN до 20 % об. в 3 раза повышается усадка материала (до 9,5 %), что положительно влияет на его свойства: $\rho = 2,43 \text{ г/см}^3$; $\Pi = 25,2 \%$. Турбостратная структура нитрида бора способствует наибольшей консолидации материала, максимальная плотность ($\rho = 2,78 \text{ г/см}^3$) наблюдается у материала 20 % об. t-BN + 60 % об. Si_3N_4 + 20 % об. YAG (таблица 1).

Таблица 1. Физические свойства спеченных материалов системы Si_3N_4 -BN-YAG

Концентрация компонентов, % об.				Т-ра, °C	Выд-ка, ч	Усадка $U \pm 0,1$, %	Плотность $\rho \pm 0,02$, г/см^3	Пористость $\Pi \pm 0,2$, %
h-BN	t-BN	Si_3N_4	YAG					
20	-	60	20	1780	2	9,5	2,43	25,2
30	-	50	20			3,4	1,91	39,3
-	20	60	20		3	9,7	2,78	14,5
-	30	50	20			7,4	2,66	15,5

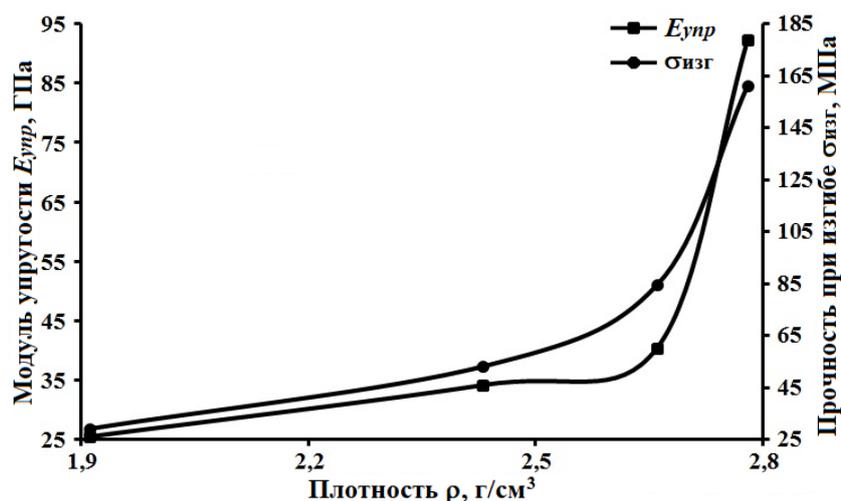


Рис.2 Зависимость модуля упругости и прочности при изгибе от плотности материалов на основе Si_3N_4 -BN.

Материалы, имеющие высокую плотность и низкую пористость обладают высоким уровнем модуля упругости. Пористость негативно влияет на $E_{упр}$ и $\sigma_{изг}$, при уменьшении плотности (повышении содержания BN) уровень свойств снижается: $E_{упр} = 25,4$ ГПа и $\sigma_{изг} = 29,3$ МПа (рис. 2). Максимальные свойства достигнуты на материале состава 20 % об. t-BN + 60 % об. Si_3N_4 + 20 % об. YAG: $E_{упр} = 92,3$ ГПа и $\sigma_{изг} = 161,4$ МПа (рис.2). Полученные свойства уступают уровню свойств горячепрессованных материалов на основе Si_3N_4 -BN с оксидной спекающей связкой, но в 2 раза, по уровню механических свойств, превосходят горячепрессованные материалы системы BN-MeO.

Химическая инертность чистых BN и Si_3N_4 , отсутствие химического взаимодействия между ними, присутствие в составе межзеренной фазы силиката иттрия, применение нитрида бора турбостратной структуры, способствуют более полному уплотнению материала, что позволяет сделать заключение о высокой химической устойчивости композиционного материала.

Коррозионная стойкость материалов зависит от способа получения, определяющего их плотность. С понижением плотности материала его стойкость уменьшается.

Материалы на основе BN и Si_3N_4 в разбавленных кислотах более стойкие чем в концентрированных. Их стойкость уменьшается в ряду $HNO_3 \rightarrow HCl \rightarrow H_2SO_4$. Полное растворение нитридов бора и кремния наблюдается при взаимодействии с концентрированной 94 % HF.

Полученные результаты испытаний коррозионной стойкости показывают перспективность применения материалов на основе Si_3N_4 -BN, полученных свободным спеканием, в качестве изделий, имеющих длительный ресурс эксплуатации.

ВЫСОКОПЛОТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ SiC И Si_3N_4 , ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ HIGH-DENSITY MATERIALS BASED ON SiC AND Si_3N_4 , OBTAINED BY THE METHOD OF SPARK PLASMA SINTERING

Перевислов С.Н.
Perevislov S.N.

ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова РАН, Санкт-Петербург, Россия
perevislov@mail.ru

Плотные материалы на основе карбида и нитрида кремния получают методами горячего прессования и жидкофазного спекания с оксидными добавками. Спекание путем пропускания через материал электрического тока получило в последние годы широкое распространение благодаря развитию метода искрового плазменного спекания. Ключевыми характеристиками процесса

являются быстрый нагрев материала и отсутствие необходимости в длительной выдержке при спекании. Быстрый нагрев препятствует росту зерен при спекании и позволяет получать наноструктурную керамику. Целью работы является получение материалов в системах SiC-YAG и Si₃N₄-YAG методом SPS, анализ микроструктуры и физико-механических характеристик.

В работе использовали порошок α -SiC, размером $d_{0,5} = 0,8$ мкм, нитрид кремния – β -Si₃N₄, с размером частиц $d_{0,5} = 1$ мкм. Порошки Al₂O₃, Y₂O₃, применяемые в качестве спекающих добавок ($d_{0,5} = 1,2$ и $0,8$ мкм, соответственно). Оксиды, в количестве до 5 % мас., вводили в состав материала в соотношении, образующем на стадии спекания алюмоиттриевый гранат (YAG).

Исходные порошки перемешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта, суспензию сушили, порошок гранулировали и из шихты на установке искрового плазменного спекания (SPS) «model SPS-625» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) спекали образцы при температуре 1800 °С (материалы на основе SiC) и 1700 °С (материалы на основе Si₃N₄). Микроструктуру изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Свободное жидкофазное спекание (для сравнения свойств) проводили при температуре 1950 °С в среде Ag (материалы на основе SiC) и при температуре 1780 °С в среде N₂ (материалы на основе Si₃N₄).

Результаты и обсуждение

При применении метода SPS удается достичь высокой плотности образцов (~98,0 % от теоретической) при малом содержании оксидов (5 % мас.), по сравнению с жидкофазно-спекенными материалами ($\rho_{отн} = 94,1 \pm 0,1$ %). Это объясняется низким испарением оксидов, вследствие высокой скорости прохождения процесса. Высокая плотность полученных материалов (таблица 1) свидетельствует о полноте прохождения спекания методом SPS и высокой уплотняемости керамики. Плотность SiC-материалов без добавок YAG составила $\rho_{отн} = 88,3 \pm 0,1$ %, в то время как для аналогичных материалов, полученных методом жидкофазного спекания, относительная плотность не превышает 80 % от теоретической.

Наиболее информативными свойствами, определяющими области применения композиционных материалов, являются прочность при изгибе ($\sigma_{изг}$), коэффициент трещиностойкости (K_{IC}) и твердость по Виккерсу (HV) (таблица 1).

Для высокоплотных материалов, полученных методом SPS, характерны высокие значения коэффициента трещиностойкости (таблица 1).

Прочность композиционных керамических материалов в системе SiC-MeO зависит от размера зерен карбида кремния и хорошей смачиваемости поверхности SiC-зерен межзеренной оксидной фазой. Введение 5 % масс. YAG достаточно для получения плотного материала с повышенным уровнем прочности (таблица 1).

Немаловажным фактором, влияющим на значение твердости, является размер зерен карбида и нитрида кремния. В материале, спекенном методом SPS, зерна SiC и Si₃N₄ меньше, что определяет их более высокую твердость по сравнению с жидкофазно-спекенными материалами при одинаковом содержании YAG (таблица 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства материалов, полученных методом SPS и жидкофазным спеканием

Метод спекания	Количество компонентов, % мас.			Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0,1$, %	$K_{IC} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	$\sigma_{изг} \pm 15$, МПа	$HV \pm 0,2$, ГПа
	SiC	Si ₃ N ₄	YAG				
SPS	100	–	0	88,3	–	180	–
	95	–	5	97,3	3,7	460	21,5
	–	100	0	86,7	–	200	–
	–	95	5	96,3	4,1	520	17,9
Жидкофазное спекание	95	–	5	94,1	3,1	320	19,6
	–	95	5	92,7	3,4	360	17,3

Сравнивая свойства материалов на основе карбида и нитрида кремния можно

предположить, что повышение значений $\sigma_{изг}$ и K_{IC} у последних материалов связано наличием в структуре небольшого количества вытянутых зерен, армирующих Si_3N_4 -материал.

При спекании частицы Si_3N_4 частично растворяются в оксидной связке, образуя «сиалоновую» фазу, снижающую общую твердость материала.

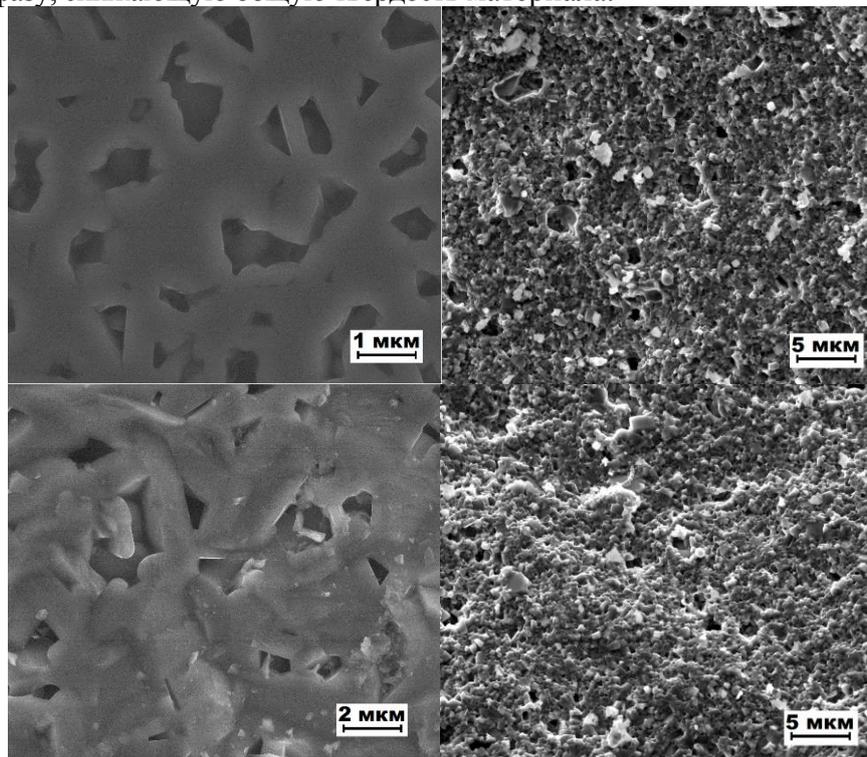


Рис.1 Микроструктура спеченных SPS методом SiC (а, б) и Si_3N_4 -материалов (в, г), без добавки YAG (а, в), с добавкой 5 % мас. YAG (б, г).

Микроструктура SiC-материалов состоит из зерен правильной огранки (рис. 1,а,б). Без введения спекающих добавок невозможно получить плотные материалы на основе SiC и Si_3N_4 (рис. 1,а,в). Сцепление частиц материала происходит за счет контактного спекания плотно упакованных частиц основной фазы. Незначительный рост зерен карбида кремния при SPS-спекании говорит о действии диффузионных процессов, еще до максимальной температуры, не смотря на высокую скорость спекания материала. Микроструктура Si_3N_4 -материалов состоит из вытянутых зерен (рис. 1,в,г). Исходя из полученных данных можно предположить, что для получения плотных материалов методом SPS необходимо применять спекающие добавки в количестве более 5 % мас.

Применяя метод SPS в технологии керамики на основе SiC и Si_3N_4 можно снизить количество спекающих добавок, уменьшить температуру спекания и получить плотные материалы с повышенным уровнем механических и эксплуатационных характеристик.

СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ КАРБИДОВ В СИСТЕМАХ ZrC-HfC, TaC-ZrC И TaC-HfC

PROPERTIES OF CARBIDES IN SYSTEMS ZrC-HfC, TaC-ZrC И TaC-HfC

Перевислов С.Н.¹, Гаврик А.В.¹, Лысенков А.С.²

Perevislov S.N., Gavrik A.V., Lysenkov A.S.

¹ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

²ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия, perevislov@mail.ru

Как известно в системах ZrC-HfC, TaC-ZrC и TaC-HfC могут образовываться сложные карбиды, имеющие температуру плавления ~4000 °С, что превышает температуры плавления индивидуальных карбидов (для ZrC $T_{пл} = 3532$ °С, для TaC $T_{пл} = 3880$ °С, для HfC $T_{пл} = 3900$ °С [1]), также в работах [1, 2]. показано наличие аномальных физических свойств для карбида состава Ta₄HfC и материалов в системах ZrC-HfC и TaC-ZrC. Изучение закономерностей синтеза и свойств однофазных сложных карбидов позволит получить жаростойкие материалы, которые можно использовать в ракетной и космической технике.

Целью работы является изучение синтеза однофазных соединений сложных карбидов в системах ZrC-HfC, TaC-ZrC и TaC-HfC методом горячего прессования, а также микроструктуры и физико-механических свойств полученных материалов.

Методика исследования

Для синтеза использовали коммерчески доступные порошки карбидов с исходным размером: ZrC ($d_{0,5} = 30,2$ мкм); HfC ($d_{0,5} = 28,6$ мкм); TaC ($d_{0,5} = 44,1$ мкм), которые отдельно измельчали в планетарной мельнице до размера $d_{0,5} = 0,5-1,0$ мкм и, в необходимом соотношении, перемешивали в барабанном смесителе в среде этилового спирта в течение 20 ч. Шихтовые порошки сушили и гранулировали. Из приготовленных шихтовых смесей порошков изготавливали образцы методом горячего прессования ($T_{сн} = 1900$ °С, $P_{прес} = 30$ МПа, $\tau = 1$ ч), которые затем дополнительно отжигали при температуре 2000 °С в вакуумной печи в течение 1 ч в атмосфере Ar.

Плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки – с помощью дифрактометра Rigaku Smartlab 3. Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине ShimadzuAG-300kNX. Исследования микроструктуры проводили методом сканирующей электронной микроскопии, определение элементного состава методом микроспектрального анализа на микроскопе Tescan Vega 3 SBH с приставкой EDX. Оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ(ТУ).

Результаты работы

В работе методом рентгеноспектрального анализа определен состав горячепрессованных керамических карбидов (таблица 1), показано изменение содержания связанного углерода и параметра кристаллической решетки материала до и после дополнительного высокотемпературного отжига. Как видно, из результатов анализа, содержание связанных углерода заметно уменьшается, что влияет на изменение состава спеченного материала. Таким образом, карбиды циркония, гафния и тантала изменили состав с ZrC_{0,88}, HfC_{0,97} и TaC_{0,98} на ZrC_{0,78}, HfC_{0,94} и TaC_{0,93}. На это также указывает изменение параметра кристаллической решетки (таблица 1). Соответственно можно считать, что произошло изменение стехиометрии сложных карбидов, например, от (Zr_{0,6}Hf_{0,4})C_{0,92} до (Zr_{0,6}Hf_{0,4})C_{0,84} и от (Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{0,97} до (Ta_{0,8}Hf_{0,2})C_{0,93}.

Известно, что максимальные температуры плавления характерны для нестехиометрических карбидов: ZrC_{0,8-0,9} ($T_{пл} = 3410-3435$ °С [3]); HfC_{0,9} ($T_{пл} = 3820$ °С [4]); TaC_{0,8} ($T_{пл} = 4000$ °С [5]). Заметное обезуглероживание, которое отмечено после отжига сплавов систем ZrC-HfC, TaC-ZrC и TaC-HfC дает основание предположить, что полученные сложные карбиды будут характеризоваться высокой температурой плавления.

Таблица 1. Химический состав и параметры ячейки карбидных материалов

Состав сплава	Химический состав, мас. %									Параметр ячейки а, Å	
	С общ.	С своб.	С связан.		Zr	Hf	Ta	N	O	перед отжигом	после отжига
			перед отжигом	после отжига							
ZrC _{0,88}	10,2	<0,05	10,20	9,10	88,6	-	-	0,02	0,18	4,689	4,695
HfC _{0,97}	6,1	<0,05	6,00	5,80	-	93,8	-	0,01	0,09	4,640	4,639
TaC _{0,98}	6,1	<0,05	6,10	5,70	-	-	93,8	0,01	0,09	4,454	4,444
ZrHfC	10,5	1,80	8,70	7,50	43,2	46,0	-	0,23	0,07	4,663	4,664
Zr ₃ Hf ₂ C	9,9	0,24	9,66	7,70	52,0	37,6	-	0,17	0,33	4,670	4,669
Zr ₄ HfC	10,0	0,18	9,82	9,10	70,6	19,2	-	0,05	0,15	4,683	4,684
Ta ₂ ZrC	5,9	0,12	5,80	5,30	16,7	-	77,3	0,04	0,06	4,522	4,524
Ta ₄ ZrC	6,7	0,05	6,65	5,30	8,8	-	84,4	0,03	0,07	4,495	4,492
Ta ₈ ZrC	6,7	0,05	6,35	5,90	5,0	-	88,0	0,20	0,01	4,470	4,466
Ta ₃ HfC	5,3	0,13	5,17	5,05	-	22,0	72,1	0,43	0,17	4,486	4,483
Ta ₄ HfC	6,4	0,14	6,45	3,54	-	12,8	80,2	0,50	0,10	4,473	4,468
Ta ₅ HfC	5,6	0,15	5,45	5,05	-	11,6	82,2	0,37	0,23	4,473	4,472

Рентгенофазовый и микроструктурный анализы подтвердили образование во всех материалах одного соединения (рис. 1). Пористость образцов сложных карбидов не превышала 7,0-10,0 % (таблица 2). Прочность полученных материалов максимальна для составов, находящихся или близких к эквимольному соотношению, однако на значения прочности большое влияние оказывает пористость

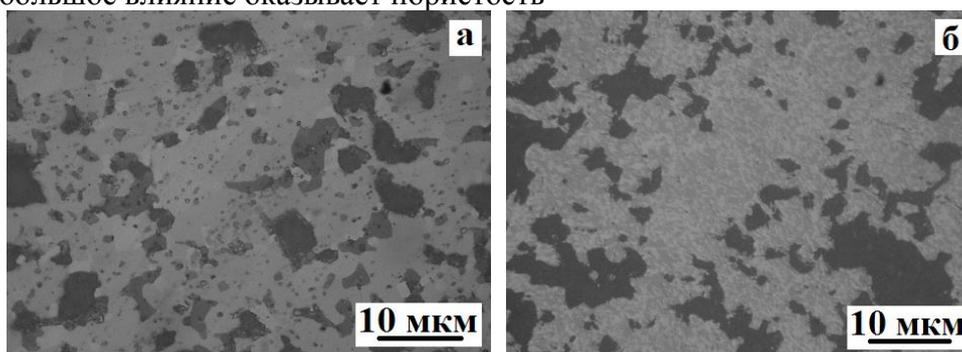


Рис.1 Микроструктура материалов Ta₈ZrC (а) и Ta₄HfC (б).

Таблица 2. Физико-механические свойства горячепрессованных материалов в системах ZrC-HfC, TaC-ZrC и TaC-HfC

Состав карбидов	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Прочность при изгибе, МПа
ZrHfC	8,82	6,8	418±8
Zr ₃ Hf ₂ C	8,19	8,1	384±12
Zr ₄ HfC	7,09	9,4	346±4
Ta ₂ ZrC	10,92	7,3	357±17
Ta ₄ ZrC	11,63	9,0	346±11
Ta ₈ ZrC	12,10	10,1	309±6
Ta ₃ HfC	12,56	8,8	394±13
Ta ₄ HfC	12,55	9,6	381±26
Ta ₅ HfC	12,50	10,4	342±10

В работе методом горячего прессования синтезированы однофазные сложные карбиды в системах ZrC-HfC, TaC-ZrC и TaC-HfC, изучен их химический состав и определены параметры кристаллической решетки, а также физико-механические свойства. На следующем этапе эксперимента планируется изучение температуры плавления полученных материалов, изучение свойств, в частности, твердости и трещиностойкости, также планируется комплекс

исследований по синтезу и изучению свойств материалов систем NbC-HfC, TaC-NbC.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-18014\19 Болг_a).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M. Diffusion and solid solution formation between the binary carbides of TaC, HfC and ZrC // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – V. 41. – P. 180-184.
2. Hong Q.J., van de Walle A. Prediction of the material with highest known melting point from ab initio molecular dynamics calculations // Physical Review B. – 2015. – V. 92. – № 2. – P. 020104.
3. Kim S., Szlufarska I., Morgan D. Ab initio study of point defect structures and energetics in ZrC // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 107. – № 5. – P. 053521.
4. Réjasse F., Troliard G., Rapaud O., Maitre A., David J. TEM study of the reaction mechanisms involved in the carbothermal reduction of hafnia // RSC Advances. – 2015. – V. 5. – № 56. – P. 45341-45350.
5. Dobatkina T., Bochvar N. Carbon–Tantalum–Zirconium // Refractory metal systems. – Springer, Berlin, Heidelberg. – 2010. – P. 18-30.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ СВЕРХТУГОПЛАВКОГО КАРБИДА Ta_4HfC_5 THE USE OF ALKOXOACETYLACETONATES OF METALS IN THE SOL-GEL SYNTHESIS OF ULTRAHIGH TEMPERATURE CARBIDE Ta_4HfC_5

Петричко М.И.^{1,2}, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹
Petrichko M.I., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.

¹Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

²Россия, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА –
Российский технологический университет, pet-marina@rambler.ru

Сегодня на фоне активного развития как гражданского, так и оборонно-промышленного машиностроения существует большая потребность в современных технологиях получения сверхвысокотемпературных материалов, способных выдерживать повышенные температуры (выше 2000°C), в том числе в окислительной атмосфере. При этом одним из перспективных компонентов подобных материалов является карбид состава Ta_4HfC_5 , синтез которого эффективно может осуществляться гибридным золь-гель методом с использованием гидролитически активных прекурсоров [1-4]. Применение данного подхода также представляется очень перспективным при изготовлении сверхвысокотемпературных керамических композиционных материалов на основе боридов циркония и гафния, способных выдерживать длительное воздействие высокоэнтальпийного потока плазмы в до- и сверхзвуковом режиме [5-10]. Таким образом, целью данной работы было изучение процесса золь-гель синтеза наноразмерного сверхтугоплавкого карбида Ta_4HfC_5 .

В качестве прекурсоров в работе применялись пентоксид тантала и ацетилацетонат гафния, которые при совместном растворении в бутиловом спирте подвергались лигандному обмену с образованием гидролитически активных алкоксоацетилацетонатов. Далее полученный раствор смешивался с раствором фенолформальдегидной смолы в присутствии гидролизующих компонентов, в результате чего инициировались процессы гидролиза и поликонденсации комплексов с образованием геля. Процесс формирования связнодисперсной системы контролировался с использованием ротационной вискозиметрии, а полученный гель подвергался сушке в ротационном испарителе. Образованный ксерогель далее подвергался карбонизации при пониженном давлении при 600°C в течение 2 часов, после чего сформированная высокодисперсная реакционная система $Ta_2O_5-HfO_2-C$ прокаливалась при температурах 1200, 1250 и 1300°C в условиях динамического вакуума, в результате чего

протекало карботермическое восстановление с образованием нанокристаллического карбида Ta_4HfC_5 . Фазовый состав и средний размер кристаллитов полученных порошков был исследован с помощью рентгенофазового анализа, а нанокристаллическое состояние подтверждено данными растровой электронной микроскопии. Зависимость термического поведения продуктов в токе воздуха до $1000^\circ C$ от условий синтеза определена с использованием синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20181).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Sevastyanov V. G., E. P. Simonenko, N. A. Ignatov, Yu. S. Ezhov, N. P. Simonenko, N. T. Kuznetsov, Synthesis of Highly Dispersed Super-Refractory Tantalum–Zirconium Carbide Ta_4ZrC_5 and Tantalum–Hafnium Carbide Ta_4HfC_5 via Sol–Gel Technology // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2011, Vol. 56. №11. P. 1681–1687. DOI: 10.1134/S0036023611050214,
2. Simonenko E. P., N. A. Ignatov, N. P. Simonenko, Yu. S. Ezhov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov, Low-Temperature Synthesis of Nanodispersed Titanium, Zirconium, and Hafnium Carbides // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2011, Vol. 56. №5. P. 661–672. DOI: 10.1134/S0036023611110258,
3. Simonenko E. P., N. P. Simonenko, A. V. Derbenev, V. A. Nikolaev, D. V. Grashchenkov, V. G. Sevastyanov, E. N. Kablov, N. T. Kuznetsov, Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide Using the Sol–Gel Technique // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, Vol. 58. №10. P. 1143–1151. DOI: 10.1134/S0036023613100215,
4. Симоненко Е. П., Н. П. Симоненко, М.И. Петричко, В. Г. Севастьянов, Н. Т. Кузнецов, Золь-гель синтез высокодисперсного карбида тантала-гафния Ta_4HfC_5 // Журнал неорганической химии, 2019, Т. 64, в печати,
5. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T., Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, Vol. 58. № 14. P. 1669–1693. doi 10.1134/S0036023613140039,
6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., ZrB_2/HfB_2 -SiC ultra-high-temperature ceramic materials modified by carbon components: the review // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63. № 14. P. 1772–1795. doi 10.1134/S003602361814005X,
7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K., Gridasova E.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Production of HfB_2 -SiC (10–65 vol % SiC) ultra-high-temperature ceramics by hot pressing of HfB_2 -(SiO_2 -C) composite powder synthesized by the sol-gel method // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63. № 1. P. 1–15. doi 10.1134/S0036023618010187.
8. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Tal'skikh K.Yu., Gridasova E.A., Avramenko V.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Impact of a supersonic dissociated air flow on the surface of HfB_2 -30 vol % SiC UHTC produced by the sol-gel method // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018. Vol. 63. № 11. P. 1484–1493. doi 10.1134/S0036023618110177.
9. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Impact of a subsonic dissociated air flow on the surface of HfB_2 -30 vol % SiC UHTC produced by the sol-gel method // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63. № 10. P. 1345–1355. doi 10.1134/S0036023618100170.
10. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Behavior of HfB_2 -30 vol.% SiC UHTC obtained by sol-gel approach in the supersonic air flow // Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019. In print. doi 10.1007/s10971-019-05029-9.

ДИФФУНДИРОВАНИЕ УГЛЕРОДА ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ $[ZrO_2-Al_2O_3]$

DIFFUNDIROVANIYE OF CARBON AT SPARK PLASMA SINTERING OF ENGINEERING CERAMIC MATERIALS ON SYSTEMS [ZRO₂-AL₂O₃]

Подзорова Л.И., Алпатов А.С., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И.

Podzorova L.I., Alpatov A.S., Picheva A.A., Mihailina N.A., Penkova O.I.

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

lpodzorova@imet.ac.ru

Свойства керамических материалов зависят от предыстории: технологии получения исходного сырья, компактирования и режимов спекания изделий. Механические характеристики являются весьма структурочувствительными параметрами, поэтому решение вопросов обеспечения минимизации дефектности материалов являются приоритетными для создания конструкционной керамики.

Одним из вариантов создания мелкозернистой бездефектной микроструктуры является использование искрового плазменного спекания (ИПС), сдерживающего протекание рекристаллизационных процессов. Метод ИПС является разновидностью горячего прессования, при котором импульсный электрический ток пропускается через пресс-форму и керамическую заготовку. Возникающий «эффект плазмы искрового разряда» обеспечивает очень быстрый нагрев до высокой температуры, что позволяет подавить рост зерен микроструктуры поликристаллических материалов. Применение метода ИПС обеспечивает значительное снижение температуры спекания для достижения плотного состояния и одновременно создание мелкозернистой микроструктуры материалов. Имея целый ряд преимуществ, метод ИПС имеет и недостатки. Один из которых обусловлен тем, что прессформы изготавливаются из графита, а это предопределяет диффузию графита в изделие [1,2]. Данное обстоятельство сдерживает использование метода для получения керамики определенной цветности и прозрачности, что важно, например, для изделий медицинского назначения.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию на основе системы Al₂O₃-ZrO₂ керамических композитов, которые находят применение как материалы технического и медицинского назначения. Интерес к указанным нанокompозитам конструкционного назначения обусловлен возможностью одновременного повышения как прочности, так и устойчивости к хрупкому разрушению, трещиностойкости, за счет включения в состав диоксида циркония, стабилизированного в тетрагональной форме [3-5]. Спекание данных композитов до плотности близкой теоретической в традиционном технологическом процессе происходит при высоких температурах.

Настоящая работа направлена на исследование содержания диффундирующего углерода в композиты системы Al₂O₃-ZrO₂ при различных режимах ИПС.

Детектирование углерода проведено по количеству выделившегося газообразного CO₂ методом инфракрасной абсорбции на анализаторе углерода и серы фирмы “Leco”, модель CS-600.

Исходные порошки для композитов получали из прекурсоров, синтезированных по золь-гель методу [6,7], что определило высокую удельную поверхность порошков (не менее 20 м²/г) и соответственно, высокую активность к спеканию.

Эксперимент по высокоскоростному электроимпульсному плазменному спеканию проводили на установке Dr. Sinter Model 625 производства SPS SYNTEX INC. Ltd (Япония). Температуру измеряли при помощи пирометра, сфокусированного на поверхности графитовой прессформы. Спекание проводили при вакууме 3 Па.

После спекания компактов, полученных методом полусухого прессования, в электрических печах в воздушной атмосфере по режиму, представленному в таблице 1, была достигнута относительная их плотность 99% от теоретического значения.

При использовании ИПС по режиму, представленному в таблице 1, также достигнута относительная плотность композитов 99% от теоретического значения, но при более низкой температуре и меньшей длительности процесса.

Таблица 1. Режимы спекания: традиционный и ИПС

Параметр	Ед.измерения	Значение	
		ИПС	традиционный
Скорость подъема температуры	°С/мин	250	5
Температура выдержки	°С	1160* (+200)	1600
Длительность выдержки	мин	3	60
Плотность относительная	%	99,1	99,1
Погрешность относительная	%	0,3	0,3

* Указана температура, измеренная пирометром на внешней стенке графитовой прессформы. Реальная температура внутри спекаемого порошка может быть выше приблизительно на 200°С.

Установлено, что даже при нанесении покрытия из VN на внутреннюю поверхность графитовой пресс-формы, диффузия углерода в керамику составляет около 0,09 мас.%.
 Авторы выражают благодарность за проведение ИСП Болдину М.С.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Папынов Е.К., Шичалин О.О., Майоров В.Ю., Ткаченко И.А., Голуб А.В., Тананаев И.Г., Авраменко В.А. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик // ж. Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, 2018(9).ч.1. С.90-94.
2. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков $Al_2O_3-ZrO_2-Ti(C,N)$ // Неорганические материалы, 2015, т.51, №10, с.1128-1134
3. Савченко Н.Л., Королёв П.В., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения, 2008, т. 5. №1. С. 94- 99
4. De Aza A.H., Chevalier J., Fantozzi G., Schehl M., Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia toughened aluminaceramics for joint prostheses.// //Biomaterials, 2002, V.23(3). P.937-945
5. Yang G, Li J, Wang G, Yashima M, Min S: Influences of ZrO_2 nanoparticles on the microstructure and mechanical behavior of Ce-TZP/ Al_2O_3 nanocomposites// *J Mater Sci.* 2005. V.40. I.23. P. 6087–6090
6. Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Румянцева М.Н., Шворнева и др. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии // Перспективные материалы . 2010. №3. С. 44-48
7. Патент РФ №2569113 С04В35/488 приоритет от 26.10.2015 г.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В
МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ДИФфуЗИОННОМ
НАСЫЩЕНИИ ЭЛЕМЕНТАМИ ВНЕДРЕНИЯ (C, N)
COMPARATIVE ANALYSIS OF THE STRUCTURE FORMATION PROCESSES IN
MULTYLAYER METAL MATERIALS DURING DIFFUSION SATURATION BY
INTERSTITIAL ELEMENTS (C, N)**

Поликевич К.Б., Тенькова А.С., Плохих А.И.

Polikevich K.B., Tenkova A.S., Plokhikn A.I.

Россия, МГТУ им. Н. Э. Баумана, polikevich94@mail.ru

В настоящее время актуальным является создание перспективных материалов, которые могли бы обеспечить снижение весовых и габаритных размеров деталей и конструкций при повышении их эксплуатационных характеристик. К таким материалам можно отнести новый класс анизотропных конструкционных металлических материалов, обладающих градиентной макро- или микроструктурой, состоящую из сотен и тысяч слоев, разделенных большими угловыми границами.

Технологический процесс получения таких материалов включает в себя следующие этапы: подготовка карточек из листов необходимых материалов (А и В), их сборка в первоначальный пакет, компактирование, вакуумирование и дальнейшее пластическое деформирование путем горячей пакетной прокатки при температуре 1000 °С. Цикл повторяют заданное количество раз до получения необходимых толщин слоев и размеров заготовки [1].

Теория и практика диффузионного насыщения металлов и сплавов показывает, что значительное влияние на проникновение легирующих элементов, оказывают несовершенства кристаллического строения материала [2]. Также известно, что величина зернограницной диффузии значительно превышает значения коэффициента объемной диффузии, поэтому достаточно перспективным может оказаться проведение процессов поверхностного насыщения применительно к материалам, обладающих слоистой структурой, строение которых могло бы позволить увеличить глубину проникновения легирующих элементов и уменьшить время проведения процесса насыщения [3].

В качестве объектов исследования была выбрана многослойная композиция, состоящая из попеременно чередующихся нержавеющей сталей ферритного (08X18) и аустенитного (08X18N10) классов. После проведения первого технологического цикла количество слоев в многослойной заготовке составляло 100 штук (по 50 каждой марки) с толщиной ламинарного слоя 100 мкм при толщине листа 10 мм. После реализации второго же цикла количество слоев в материале увеличилось до 2000, при толщине единичного слоя 2 мкм.

Поверхностное насыщение углеродом проводилось в газовой среде при температуре 950 °С в течение 5 часов. Насыщение азотом также осуществлялось в газовой среде при температуре 540 °С со степенью диссоциации аммиака от 20 до 40 %, в течение 45 часов.

Исследования образцов проводились с помощью оптического микроскопа OLYMPUS, вырезанных вдоль направления диффузионного потока и перпендикулярно рабочей поверхности, а также с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGATS5130 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении от 5 до 20 кВ.

Исследование микроструктуры после насыщения углеродом показывает различие в формировании диффузионных слоев в аустенитной и ферритной сталях. Характерным является, выявляемая металлографическим травлением, граница диффузионного проникновения углерода, которая фиксируется в слоях стали 08X18 на расстоянии около 650 мкм от исходной поверхности (рисунок 1).

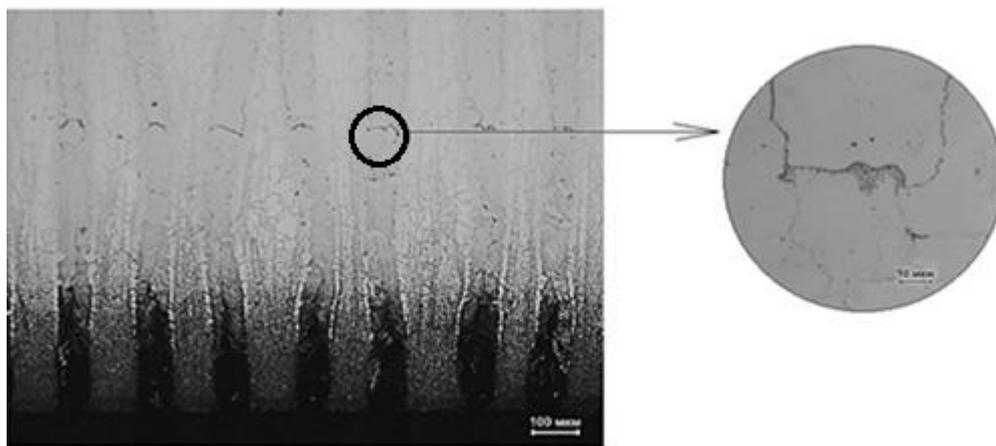


Рис.1 Микроструктура цементованного слоя в многослойном материале композиции 08X18+08X18H10 (толщина ламинарного слоя – 100 мкм) с зоной перекристаллизации.

При этом в слоях стали 08X18H10 наблюдается образование карбидов глобулярной формы, а в слоях стали 08X18 наблюдается пластинчатое строение, схожее со строением перлита (рисунок 2).

Формирование различного типа карбидных включений и зоны перекристаллизации между слоями, изначально бывшими сталью 08X18 и 08X18H10, можно объяснить следующим образом. Стали, участвующие в формировании композиции, обладают различной способностью к растворению углерода. Так, сталь 08X18H10, обладая ГЦК решеткой, при температуре насыщения способна растворить значительное количество углерода, чему способствует и присутствие хрома. Сдерживающим же диффузию фактором является никель, повышающий термодинамическую активность углерода на границе слоя (рисунок 3).

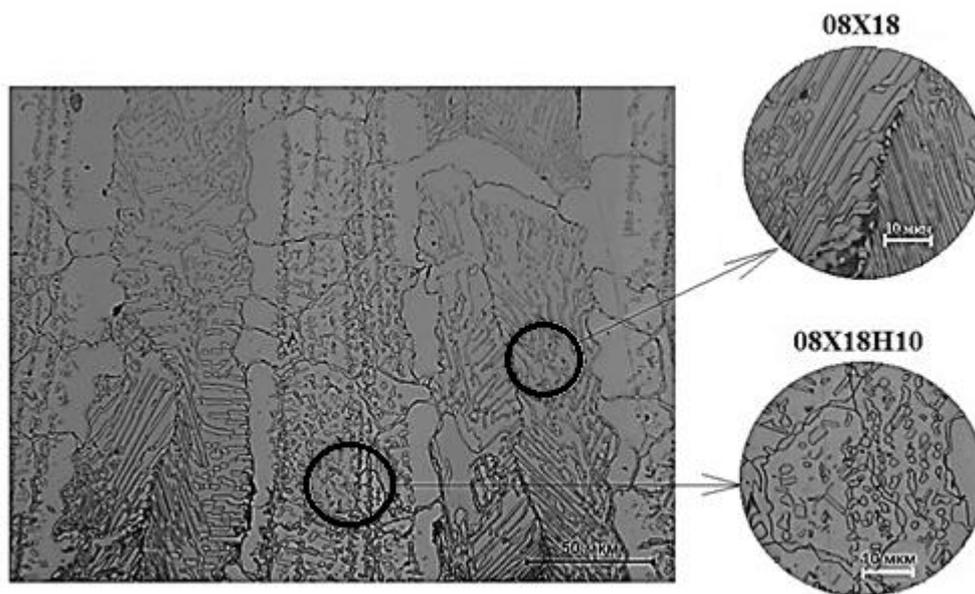


Рис.2 Форма карбидных включений в слоях сталей 08X18 и 08X18H10.

Слои стали 08X18 имеют ОЦК решетку, в которой растворимость углерода ограничена. Поэтому в начале диффузионного насыщения, углерод активно диффундирует по межслойной границе. При повышении его концентрации в межслойной границе, начинает происходить диффузия в слой стали 08X18H10 с образованием карбидов типа $Cr_{23}C_6$ глобулярной формы, чему в свою очередь способствует никель, снижающий растворимость углерода [4].

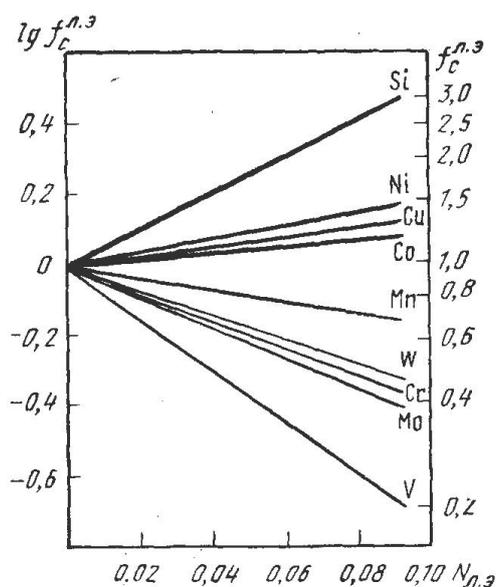


Рис.3 Влияние концентрации мольной доли легирующих элементов (Нл.э.) на относительный коэффициент термодинамической активности углерода (f_c) в аустените [5].

Согласно изотермическому разрезу тройной диаграммы состояния Fe-C-Cr, можно видеть, что карбиты цементитного типа Кс ($Fe,Cr)_3C$, которые наблюдаются в микроструктуре слоев стали 08X18, могут образовываться при значительной концентрации углерода и пониженным содержанием хрома (рисунок 4). Поэтому с увеличением концентрации при диффузионном насыщении углеродом, на границе наблюдается образование карбидов со стороны слоя стали 08X18. Это, в свою очередь, приводит к обеднению твердого раствора этой стали и перекристаллизации с образованием γ -фазы на межслойной границе, готовой растворить новую порцию углерода диффундирующего по границе раздела, с повторением описанного цикла. Важным является и то, что перекристаллизация с образованием новых светлых зерен происходит, в основном, за счет слоев, изначально бывшими сталью 08X18Н10.

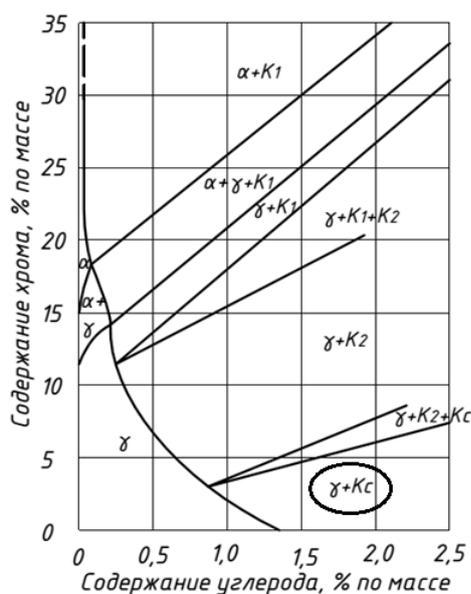


Рис.4 Изотермический разрез при 1000 °С тройной диаграммы состояния системы Fe-C-Cr [5].

Аналогичным образом было проведено исследование по диффузионному насыщению азотом по режиму указанному ранее. Для исследования структурообразования также были

выбраны образцы многослойных материалов с толщиной слоев 100 мкм и толщиной заготовки 10 мм после первого технологического цикла (рисунок 5).

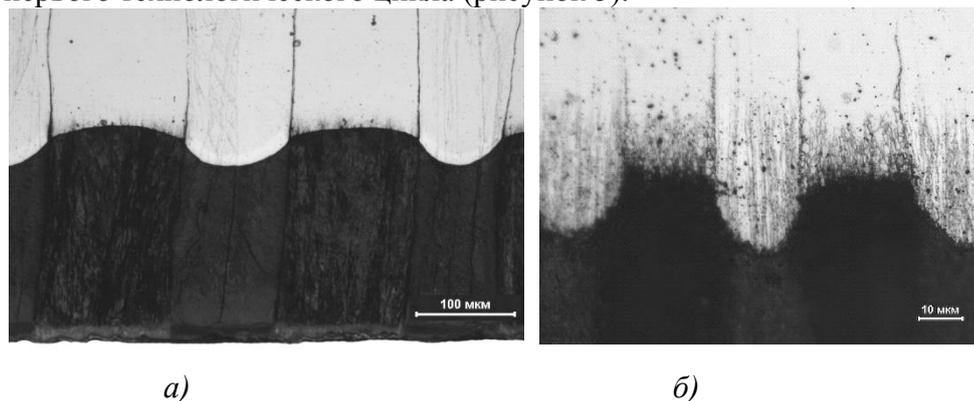


Рис.5 Микроструктура азотированного слоя в многослойном материале композиции 08X18+08X18H10 (толщина ламинарного слоя – 100 мкм).

Исследование микроструктуры показало, что в отличие от образцов, прошедших насыщение углеродом, достаточно четко проявляется граница диффузионного фронта азота (рис. 5а), который с опережением движется по границам ламинарных слоев, а также по дефектам кристаллического строения (рис. 5б). Также можно видеть, что граница диффузионного фронта имеет разную кривизну в слоях стали 08X18H10 и в слоях стали 08X18. Как показывают результаты микродифракционного анализа, выпуклый мениск наблюдается в слоях стали 08X18, а вогнутый - в слоях стали 08X18H10 (рисунок 6, табл. 1).

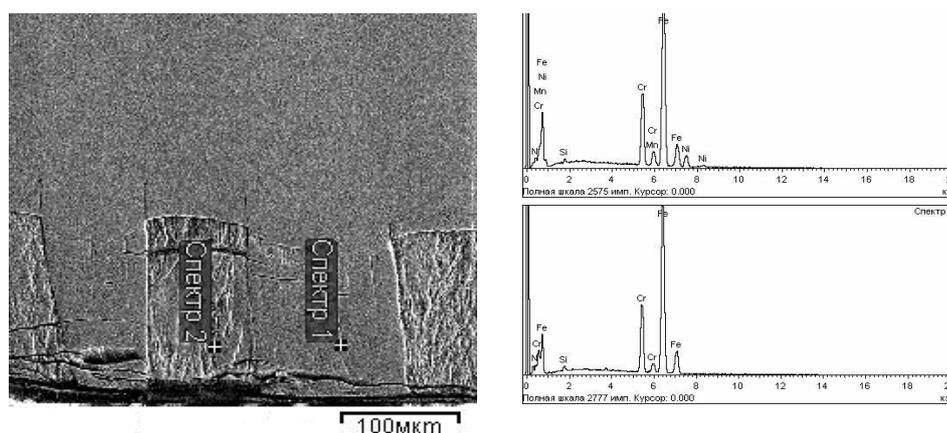


Рис.6 Электронное изображение структуры многослойного материала 08X18H10+08X18, спектр 1 – слой стали 08X18H10, спектр 2 – слой стали 08X18.

Таблица 1. Результаты послойного микрорентгеноспектрального анализа многослойного материала 08X18H10+08X18

Элемент	Спектр 1 (сталь 08X18H10)	Спектр 2 (сталь 08X18)
Si K	0,33	0,69
Cr K	18,24	18,53
Mn K	1,69	-
Ni K	7,02	-
Fe K	72,72	80,78
Итог:	100,00	

По характеру влияния легирующих элементов на термодинамическую активность азот имеет много общего с углеродом, что определяет его активную диффузию по межслойным границам исследуемого многослойного материала. Хром снижает термодинамическую

активность азота, поэтому на микрофотографиях видно формирование вогнутого мениска в слоях стали 08X18, в то время как, в слоях стали 08X18N10 наблюдается выпуклый мениск из-за тормозящего действия никеля.

Проведенными исследованиями показано влияние толщины ламинарного слоя многослойного материала на глубину проникновения азота. Установлено, что в многослойном материале 08X18N10+08X18 с количеством слоев 2000шт. и толщиной единичного слоя 2 мкм наблюдается значительное опережение диффузионного проникновения азота по межслойным границам (рисунок 7).

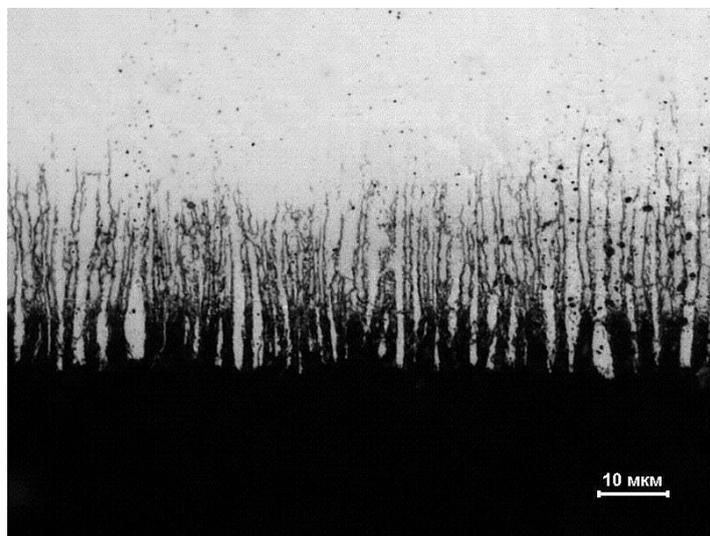


Рис.7 Микроструктура азотированного слоя многослойного материала композиции 08X18+08X18N10 (толщина ламинарного слоя – 2 мкм).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Колесников А.Г., Плохих А.И., Комисарчук Ю.С., Михальцевич И.Ю. Исследование особенностей формирования субмикро- и наноразмерной структуры в многослойных материалах методом горячей прокатки // МиТОМ .–2010.– № 6. - С. 44-49
2. Petelin A. L., Plokhikh A. I. Diffusion along grain boundaries in multilayer materials //Steel in Translation. – 2013. – Т. 43. – №. 11. – С. 710-713
3. Плохих А.И. О возможности применения многослойных металлических материалов для деталей машин упрочняемых ХТО // Известия Волгоградского государственного технического университета. Серия Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении. - 2013. - Т. 7. - № 6. - С. 13-17.
4. Специальные стали. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. М.: Metallurgy 1985. 408 С.
5. Специальные стали: пер. с нем. / Э. Гудремон; Под ред. чл.-кор. АН СССР А.С. Займовского [и др.]. – Москва: Metallurgy, 1966 – Т.1. – 1966. – 736 с.

ХЛАДОСТОЙКОСТЬ НОВОЙ ЛИТЕЙНОЙ Cr-Mn-Ni-Mo-N СТАЛИ COLD RESISTANCE OF NEW CAST CR-MN-NI-MO-N STEEL

Костина М.В., Поломошнов П.Ю., Мурадян С.О., Антонова О.С., Ригина Л.Г., Костина В.С.
Kostina M.V., Polomoshnov P.Y., Muradyan S.O., Antonova O.S., Rigina L.G., Kostina V.S.

*Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук,
ppolomoshnov@imet.ac.ru*

Введение. Значительная их часть узлов и деталей машин, конструкций, в т.ч. корпусных, ввиду их сложной формы, изготавливается методом литья. Решением проблемы одновременного обеспечения прочности и коррозионной стойкости металлических отливок является их изготовление из высокопрочных аустенитных сталей (АС) с концентрацией азота $\%N \geq 0,4-0,5\%$. В качестве такого материала была разработана литейная Cr-Ni-Mn-Mo-V сталь с содержанием азота 0,5% - 05X21AG15H8MФЛ [1, 2]. Такой материал может быть востребован и при освоении ресурсов арктического региона. Для обеспечения надежной эксплуатации и длительного ресурса службы в условиях Арктики литейный материал для изделий ответственного назначения должен сочетать коррозионную стойкость и высокую прочность с хладостойкостью.

Выполненный обзор литературных данных по хладостойким АС показал, что: - для обеспечения хладостойкости литейной АС необходимым условием является предел текучести $\sigma_{0,2} \geq 300$ МПа (1) при $+20^\circ\text{C}$; - в н.в. известны композиции хладостойких сталей с высоким содержанием марганца, легированные азотом. Пределы легирования азотом литой АС лимитированы: - минимальной его концентрацией, необходимой для твердорастворного упрочнения и выполнения условия (1); - его максимальной концентрацией, превышение которой приводит к повышению критической температуры вязко-хрупкого перехода T_k ($T_{ДВТТ}$) свыше заданного значения. Предварительные исследования показали, что сталь 05X21AG15H8MФЛ с 0,5%N, имеющая при $+20^\circ\text{C}$ предел текучести 370-450 МПа, обладает высокой ударной вязкостью не только при $+20^\circ\text{C}$, но и при -70°C [3].

Объект исследований и методологические подходы к работе. В данной работе предприняты систематические исследования хладостойкости данной стали 05X21AG15H8MФЛ (с 0,5%N) на металле лабораторной выплавки, подвергнутом гомогенизирующему отжигу. В качестве материала сравнения использовали центробежно-литую сталь 12X18H10-ЦЛ промышленной выплавки.

Для микроструктурного анализа использовали световой микроскоп Olympus GX51. Микроструктуру выявляли травителем: 3 части HCl +1 часть HNO₃ + 1 часть глицерина. Фрактографический анализ изломов ударных образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU с приставкой для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) INCA Energy 300.

Для оценки склонности материала к хрупкому разрушению применяется такой показатель, как порог хладноломкости, который характеризуется резким снижением ударной вязкости и значения процента волокна в изломе при понижении температуры испытания [4]. Критическая температура хрупкости T_k является основным показателем, характеризующим хладостойкость стали.

Экспериментальную оценку T_k осуществляли, проводя испытания на ударный изгиб в интервале температур от $+20^\circ\text{C}$ до -160°C .

Значение T_k определяли с использованием критериального метода [5] и расчетных формул (1) и (2):

$$T_k = T_{ДВТТ} (K) = 300*[N]+100*[C] \quad (1), [6];$$

$$T_k = a_0 + a_1 \left(1000d_{эф}\right)^{-\frac{1}{2}} + a_2 HB \quad (2), [7], \text{ где}$$

$d_{эф}$ – эффективный диаметр зерна стали, мкм; HB – твердость по Бриннелю; a_0, a_1, a_2 – коэффициенты, выбираемые в зависимости от критического значения ударной вязкости $a_{кр}$.

Согласно критериальному методу [5] в качестве критической температуры хрупкости T_k

принимают температуру, для которой среднеарифметическое значение ударной вязкости должно быть не ниже значений, указанных в табл. 1, а минимальное значение ударной вязкости - не ниже 70 % значений, указанных в данной таблице. По данной методике по известному значению предела текучести материала при температуре 20 °С выбирают по табл. 1 соответствующие критериальные значения ударной вязкости (KCV)_I; далее на графике «ударная вязкость-температура» на оси ординат откладывают значение (KCV)_I и через полученную точку проводят линию, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой ударной вязкости. Ближайшую от точки пересечения более высокую температуру, при которой проводились испытания, принимают за температуру T_1 .

Таблица 1. Критериальные значения ударной вязкости при температуре T_K , °С [4]

Предел текучести при температуре 20 °С $R_{p0,2}$, МПа (кгс/мм ²)	Ударная вязкость (KCV) _I , Дж/см ² (кгс·м/см ²)
До 304 (31) включительно	29 (3,0)
304 (31) до 402 (41) включительно	39 (4,0)
402 (41) до 549 (56) включительно	49 (5,0)
549 (56) до 687 (70) включительно	59 (6,0)

Результаты и обсуждение. На рис. 1 приведены микроструктуры ударных образцов сталей 05X21АГ15Н8М2ФЛ и сталь 12Х18Н10-ЦЛ после испытаний на ударный изгиб при +20 и -70°С. Ни в одной из сталей не отмечено присутствия мартенсита охлаждения. Обе стали характеризуются наличием в крупнозернистой аустенитной литой структуре зерен феррита, объемная доля которого составляет около 5%. Средний эффективный диаметр зерна для стали 05X21АГ15Н8М2ФЛ, для расчетов по формуле (2), составил 500 мкм.

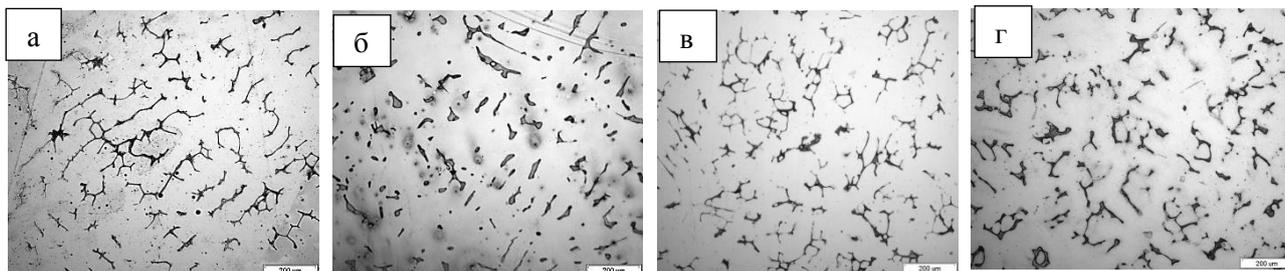


Рис.1 Микроструктура ударных образцов сталей ($\times 100$) после испытаний при +20°С (а, в) и -70°С (б, г): а, б – сталь 05X21АГ15Н8М2ФЛ, в, г – сталь 12Х18Н10-ЦЛ.

Результаты определения T_K для стали 05X21АГ15Н8М2ФЛ по формулам (1) и (2) позволили получить:

$$T_K = T_{DVT} = 155 \text{ K} = -118^\circ\text{C} \text{ – по (1);}$$

$$T_K = -110^\circ\text{C} \text{ – по (2).}$$

В работе [3] с на основе более чем 20 испытаний на растяжение при +20°С образцов литого металла стали 05X21АГ15Н8МФЛ с 0,5%N было показано, что значения предела текучести колеблются в пределах 370-450 МПа. Согласно таблице 1 пределу текучести 370 МПа соответствует $KCV_I = 39 \text{ Дж/см}^2$, а значениям предела текучести 450 МПа соответствует $KCV_I = 49 \text{ Дж/см}^2$. С учетом этого, в соответствии с [5] критериальные значения KCV_I , отвечающие, T_K составляют для азотистой литейной стали 39-49 Дж/см². На Рис.1 отмечен указанный интервал значений KCV_I . За температуру T_1 следует принимать ближайшую от точки пересечения с линией ударной вязкости более высокую температуру, при которой проводились испытания – минус 110°С. Полученные всеми тремя способами оценки значения T_K практически совпадают.

Комментируя полученные результаты можно отметить, что лабораторная сталь 0,5X21АГ15Н8МФЛ с 0,5%N имеет высокую критическую температуру хрупкости. Впервые испытаниями на ударный изгиб образцов и промышленной центробежнолитой стали 12Х18Н10-ЦЛ показано, что во всем интервале климатических температур и вплоть до -90°С новая литейная

азотсодержащая сталь 0,5X21АГ15Н8МФЛ превосходит безазотистую 12Х18Н10-ЦЛ.

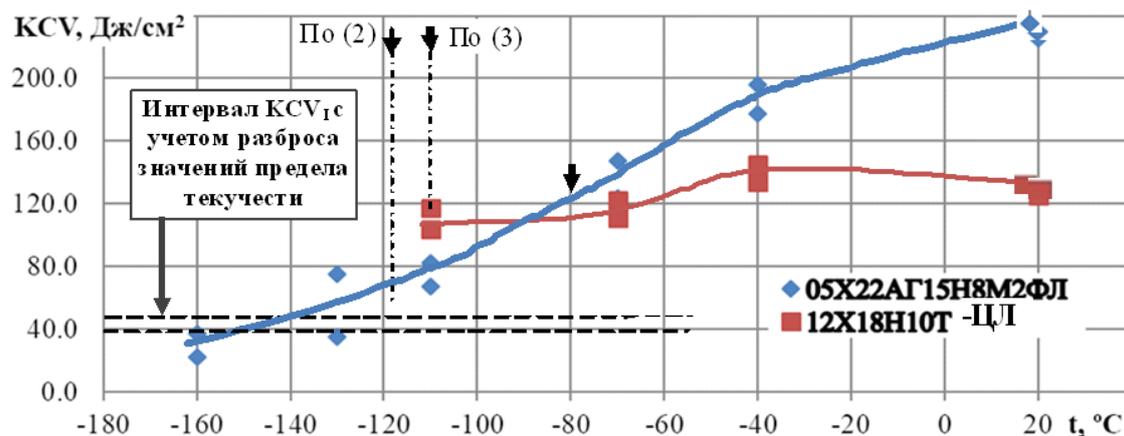


Рис.2 Температурная зависимость ударной вязкости сталей 05X22АГ15Н8М2ФЛ и 12Х18Н10Т-ЦЛ.

Детальное изучение SEM-изображений изломов (рис.3), сделанных в разных зонах излома, дает возможность определить характер и тип разрушения образцов стали. Образцы стали 12Х18Н10Т-ЦЛ (а, б на рис.3) имеют вязкий характер излома с наличием ручьев, гребней отрыва, ямок и включений, преобладающих в изломе высокоазотистой стали (что соответствует изображениям микроструктуры). Изломы стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ после испытаний при +20°C и при -70°C (рис.3, в,г, соответственно) также имеют полностью вязкий, чашечный характер. Часть излома стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ после испытаний при -160°C и при -70°C (рис.3д), имеет смешанный вязко-хрупкий тип со значительным количеством фасеток, ямок с включениями, небольших дефектов, а также вязких гребней отрыва, ручьев и язычков. Таким образом, фрактографический анализ подтверждает высокую способность стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ сопротивляться хрупкому разрушению при пониженных температурах.

Следует отметить, что фрактографический анализ с привлечением МРСА выявил наличие в структуре стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ наличие многочисленных достаточно крупных, равномерно распределенных в объеме металла, хрупких глобулярных включений размером 2 - 25 мкм, в состав которых входят марганец, кремний, сера, кислород. Они, несомненно, снижают уровень ударной вязкости литой стали. Выплавка данной стали по технологии, способствующей получению более чистого металла, с более низким количеством включений металлургического характера будет способствовать повышению общего уровня ударной вязкости стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ, в т.ч. и при пониженных температурах.

Заключение. Новая литейная азотсодержащая сталь 0,5X21АГ15Н8МФЛ с 0,5%N лабораторной выплавки имеет высокую критическую температуру хрупкости T_k , составляющую ~минус 110°C. Во всем интервале климатических температур и вплоть до -90°C сталь 0,5X21АГ15Н8МФЛ превосходит безазотистую сталь 12Х18Н10-ЦЛ. Высокая хладостойкость делает сталь 0,5X21АГ15Н8МФЛ с 0,5%N весьма перспективным материалом для применения в условиях арктического региона для литых деталей конструкций, способных обеспечить их надежную эксплуатацию.

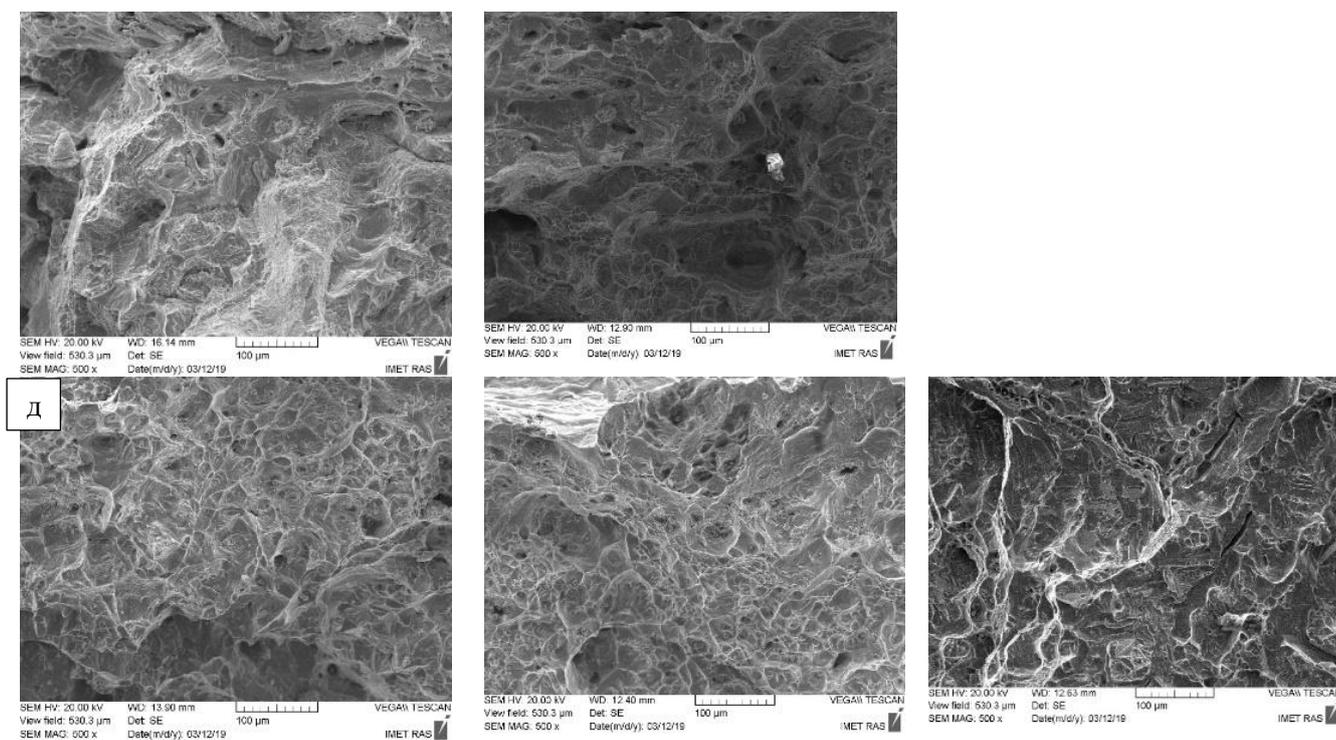


Рис.3 SEM-изображения отдельных участков зон изломов ударных образцов после : а, в – сталь 12X18H10-ЦЛ, испытания при +20°C и -70°C; б, г, д – сталь 05X21AG15H8M2ФЛ, испытания при +20°C, -70°C, -160°C.

Авторы выражают благодарность коллективу ИМЕТ РАН за помощь в исследованиях. Работа выполнена в рамках проекта РАН 1.55.П. Арктика.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Костина М.В., О.А. Банных, В.М. Блинов, С.О. Мурадян, М.С. Хадыев. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 3. Структура и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // М., Заготовительные производства в машиностроении №9, 2011, с. 39-45
2. Патент № RU 2445397 от 23.06.2010 на изобретение «Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее», патентообладатель ИМЕТ РАН, авторы О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, М.В. Костина, С.О. Мурадян, Л.Г. Ригина и др.
3. Мурадян С.О., М.В. Костина. Механические свойства при повышенных и по-ниженных температурах новой высокоазотистой аустенитной стали в деформируемом и литейном варианте // В сб. мат. Научно-практич. конф. «Перспективы развития ме-таллургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных ис-следований и НИОКР», 2015, г. Екатеринбург, ИМЕТ УрО РАН, с. 28-3
4. Пашков Ю. И. О природе порога хладноломкости металлов//Заводская лаборатория. 1988, №7. С.87-90.
5. ПНАЭ Г-7-002-86 «Нормы расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок»
6. Uggowitz P.J., Paulus N., Speidel M.O/ Ductile-to-brittle transition in nitrogen alloyed austenitic stainless steels. In: Nordberg H., Boerklund J. (eds), Application of Stainless Steels '92, The Institute
7. СТО 22-04-02. Руководство по отбору проб и определению механических свойств сталей. М. 2003. 9 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ОКСИДОВ МАГНИЯ, ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ НА КИНЕТИКУ УПЛОТНЕНИЯ И СТРУКТУРУ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

EXPERIMENTAL STUDY OF THE MICROSTRUCTURE EVOLUTION OF ALUMINUM CERAMICS DURING DENSIFICATION WITH DOPANTS OXIDES OF MAGNESIUM, TITANIUM AND ZIRCONIUM IN THE PROCESS OF SPARK PLASMA SINTERING

Попов А.А., Болдин М.С., Нохрин А.В., Ланцев Е.А.

Popov A.A., Boldin M.S., Nokhrin A.V., Lantsev E.A.

Россия, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, popov@nifti.unn.ru

В работе обсуждается влияние малого количества добавок оксидов магния, титана и циркония на эволюцию зеренной структуры керамики на основе оксида алюминия, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания. В качестве параметров, оказывающих наиболее существенное влияние на спекание и рост зерен, рассматривались скорости разогрева и время изотермической выдержки.

В качестве объектов исследования в работе выступали керамические образцы из систем порошков на основе чистого оксида алюминия α -Al₂O₃ дисперсностью 200 нм с добавкой 0,5%вес. оксида магния (MgO) дисперсностью <100 нм, оксида титана (TiO₂) дисперсностью <100 нм и оксида циркония (ZrO₂) дисперсностью <100 нм. Электроимпульсное плазменное спекание порошков проводилось на установке Dr. Sinter SPS-625 «SPS SYNTEX, INC.». Скорость нагрева $V_n=50\div 700$ °C/мин, механическое напряжение в процессе спекания $P_{пресс}=6\div 70$ МПа. Спекание проводилось в вакууме ~ 5 Па. Температура процесса спекания контролировалась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности графитовой пресс-формы с внутренним диаметром 12 мм. Максимальная температура – температура спекания ($T_{спек}$) лежала в интервале $1150 \div 1300$ °C. Изотермическая выдержка при $T_{спек}$ составляла $\tau=0\div 60$ мин.

Показано, что усадки имеют типичный для твердофазного спекания вид, а, следовательно, могут быть рассмотрены в виде последовательности определенных стадий: начальной, промежуточной и финальной.

В работе проведено сравнение влияния введенных добавок на уплотнение керамических компактов в условиях квазистационарного и высокоскоростного разогрева. Анализ кинетики спекания оксидных композитов показал, что частицы оксида магния и циркония не оказывают влияния на кинетику протекания стадии интенсивного уплотнения ($Q_b^{MgO} = 30$ кТ_м, $Q_b^{ZrO_2} = 30$ кТ_м) в отличие от оксида титана ($Q_b^{TiO_2} = 25$ кТ_м). Энергия активации зернограничной диффузии на II стадии спекания рассчитывалась на основании данных об уплотнении порошкового компакта при разогреве.

Установлено, что в условиях изотермической выдержки добавка оксида магния и оксида циркония тормозят рост зерен, при этом наблюдается уменьшение среднего размера зерна в ~4 раза по сравнению с чистым Al₂O₃. Энергия активации зернограничной диффузии на III стадии при введении оксида магния и циркония составляет $Q_b=30$ кТ_м.

Введении малого количества добавки оксида титана оказывает ускоряющий эффект на рост зерен, при этом наблюдается увеличение среднего размера зерна в ~2 раза по сравнению с чистым Al₂O₃. Энергия активации зернограничной диффузии $Q_b=25$ кТ_м.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ (проект №11.1114.2017/ПЧ).

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ НА СВОЙСТВА
КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА МАГНИЯ, ЛЕГИРУЕМОЙ ОКСИДОМ ЦИНКА
EFFECT OF PRECURSOR SYNTHESIS TEMPERATURE ON PROPERTIES OF MAGNESIUM
OXIDE CERAMICS DOPED WITH ZINC OXIDE**

Попова Н.А., Лукин Е.С.

Popova N.A., Lukin E.S.

Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

popova@muctr.ru

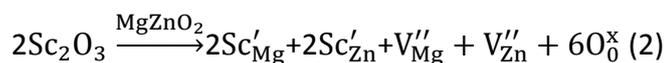
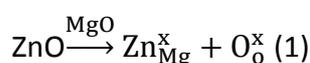
Керамика из оксида магния обладает превосходными термическими свойствами и высокой температурой плавления (2800°C), благодаря этим важным свойствам керамика является перспективным материалом для изготовления технической керамики, применимой при самых высоких температурах. Предел прочности при сжатии в пределах 1200÷1500 МПа, значение может изменяться в зависимости от условий изготовления образцов. Окись магния хороший изолятор, диэлектрическая постоянная спеченной поликристаллической MgO равна 8-9. По своим химическим свойствам окись магния является основным оксидом, и, следовательно, не подвергается действию щелочных сред и расплавов. Обожженная, при высоких температурах, и электроплавленная окись магния противостоит действию кислотных газов, органических кислот и почти не растворима в воде.

Оптическая прозрачная керамика из оксида магния характеризуется высоким светопропусканием в видимой части спектра более 80%. Поликристаллическая прозрачная керамика из MgO является потенциальным заменителем сапфира ИК окон и протекторов для датчиков. Данный материал применяют в качестве оболочек высокоинтенсивного источника света, высокотемпературного изоляционного материала, в качестве окон в электровакуумных приборах, оптических приборов для работы в ИК-области. Оптически прозрачный материал на основе окиси магния также используется для ветровых стекол вертолетов, в технике тонких пленок и в качестве высокотемпературного МГД-генератора.

Несмотря на свои свойства, применение прозрачной керамики из окиси магния не столь распространено, ввиду сложностей, связанных с технологией производства. Способность к гидратации, приводит к помутнению полированных поверхностей изделий, следовательно, требуется применение защитных пленок. Повышенная летучесть окиси ограничивает температуру ее использования на воздухе до 2000-2200°C, и до 1700°C в вакууме и в восстановительной среде. Высокий коэффициент расширения и небольшая теплопроводность значительно снижает термостойкость материала [1-3].

Кристаллы оксида магния имеют кубическую решетку, в виду чего для материала характерна сильная рекристаллизация при спекании. Для уменьшения степени рекристаллизации необходимо использовать добавки, которые образуя с окисью магния твердые растворы замещения, уменьшают или увеличивают потенциальную энергию и параметры кубической решетки. Образование непрерывного ряда твердых растворов замещения возможно в том случае, если выполняется ряд условий: близость параметров решетки вводимого и основного оксидов, совпадение величины зарядов катионов оксидов, образующих твердые растворы [4]. Для повышения твердофазного спекания и уменьшения температуры спекания применяют добавки образующие вакансии в анионной или катионной подрешетке. Управлять скоростью конечной стадии спекания, за счет регулирования концентрации вакансий в кристаллической решетке окислов возможно при введении катиона с зарядом, отличающимся от заряда основного оксида.

В настоящей работе в качестве добавок, использовали оксид цинка и оксид скандия, образующий с окисью магния твердые растворы замещения $Mg_{1-x}Zn_xO$ и $Mg_{1-x}Zn_{1-x}Sc_{2x}O_{2+x}$ (1,2)



Появление вакансий по магнию позволяет ускорить процесс диффузии катионов магния, снизив тем самым температуру спекания.

Исходные материалы и метод получения порошков оказывают большое влияние на прозрачность керамики. Основные требования, предъявляемые к порошкам: отсутствие агрегатов, размер которых более 1 мкм; однородность фазового состава. Традиционный способ подготовки шихты оксидных материалов – одновременное смешивание и помол оксидов исходных компонентов, и дальнейшее прокаливание порошка, с целью синтеза твердых растворов, так называемый оксидный метод, не достаточно эффективен. Добиться равномерного распределения добавки при помоле крайне тяжело и шихта загрязняется материалом мельницы и мелющих тел. В настоящей работе будет актуально применения химических методов получения малорастворимых промежуточных соединений [5-6].

Целью работы явилось получение вакуумплотной термостойкой керамики на основе окиси магния. В ходе работы были поставлены следующие задачи: разработка метода синтеза наноструктурированных порошков $Mg_{1-x}Zn_xO$ ($x=0,05;0,1;0,15$) основанных на гетерофазном соосаждении в присутствии осадителя 2М раствора карбоната аммония в смеси с гидроксидом аммония; исследование влияние температуры синтеза порошков прекурсоров на спекание, фазовый состав и микроструктуру материала; анализ физико-механических характеристик полученных образцов.

Высокодисперсные прекурсоры, содержащие 5, 10 и 15 % моль оксида цинка были получены методом обратного гетерофазного соосаждения из растворов хлоридов ($MgCl_2 \cdot nH_2O$ и $ZnCl_2 \cdot nH_2O$) при распылении в раствор водного аммиака и 2М раствора карбоната аммония в соотношении 1:1.

Для исследования фазового состава проведен рентгенофазовый анализ, результаты которого подтверждают образование рентгеноаморфных осадков $MgCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ как единственной фазой во всех случаях. На рис. 2 представлены микрофотографии осадка. Размеры частиц определены методами СЭМ и БЭТ составляют 150 нм и 145 нм соответственно для всех составов. Агрегаты повторяют форму вытянутых частиц.

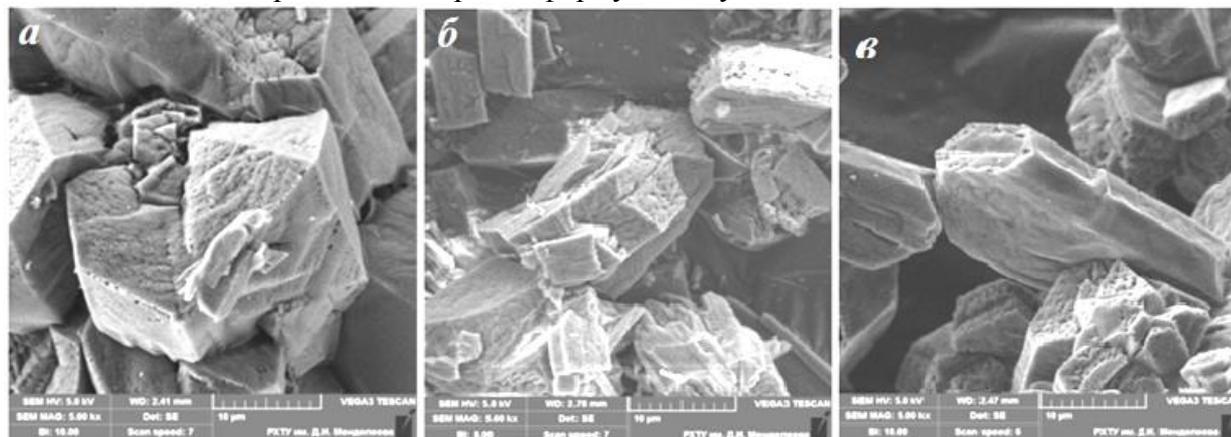


Рис.2 Микрофотографии $MgCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ (количество вводимой добавки ZnO: а – 5%; б – 10%; в – 15%).

Добавку оксида скандия вводили в виде хлорида в количестве 3% моль при помолу в планетарной мельнице. Синтез порошков прекурсоров проводили на воздухе при температурах 800, 1000, и 1100оС. Во всех случаях образуется единственная кристаллическая фаза MgO, с увеличением концентрации ZnO не наблюдается появления второй фазы. (рис.3)

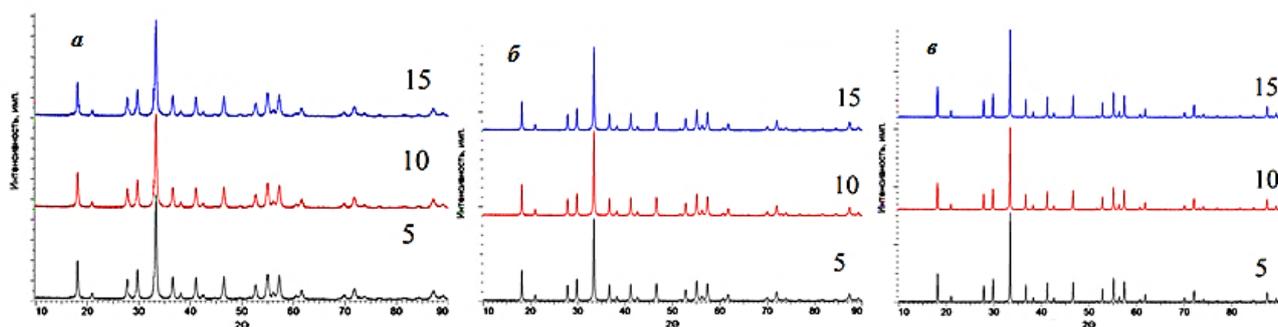


Рис.3 Дифрактограмма порошков оксида магния, содержащих оксид цинка, синтезированных а) при 800°C ; б) при 1000°C ; в) при 1100°C .

Образцы формовали в виде дисков диаметром 12,0 мм методом одноосного двустороннего прессования при давлении 100 МПа. Обжиг дисков проводили в вакуумной печи при температурах 1700°C с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. Микрофотографии поверхности керамики предоставлены на рис. 6.

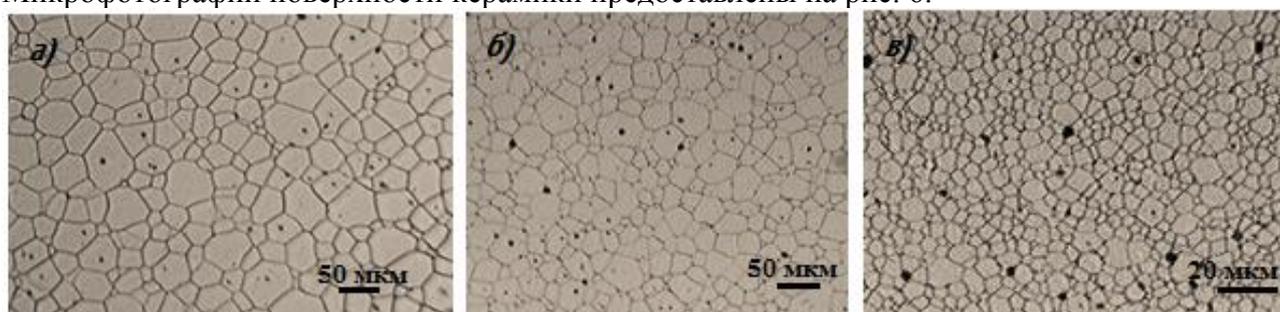


Рис.6 Микрофотографии поверхности спеченной керамики из оксида магния, содержащей 5% моль ZnO (а, – синтезированной при 800°C ; б - синтезированной при 1000°C ; в - синтезированной при 1100°C).

Средний размер кристаллов в образцах, показанных на рисунке 6, измеряли методом секущей. Установлено, что размер кристаллов растет с увеличением x от 0,05 до 0,15 %, при температурах синтеза порошков прекурсоров 800 и 1000°C , но при температуре синтеза 1100°C размер кристаллов резко снижается. Это объясняется тем, что повышение температуры термообработки приводит к сегрегации ZnO на границах кристаллов MgO , что эффективно снижает подвижность границ (так называемый механизм примесного торможения). Открытая пористость и средняя плотность спеченных образцов были определены методом гидростатического взвешивания. Измерение микротвердости проводилось по методу Викерса. Прочность при изгибе определена методом трехточечного изгиба. Полученные данные приведены в табл.1.

Таблица 1. Свойства поликристаллической керамики на основе MgO, легированной ZnO, обожженной при температуре 1700°C

Количество ZnO, моль%	Открытая пористость P_o , %	Плотность ρ , г/см ³	Прочность на изгиб $\sigma_{изг}$, МПа	Микротвердость HV, ГПа
Температура синтеза 800°C				
5	0,77	3,57	220±15	7,5
10	0,84	3,63	210±15	7,3
15	0,95	3,79	200±15	7,0
Температура синтеза 1000°C				
5	0,71	3,61	240±15	7,9
10	0,77	3,73	230±15	7,6
15	0,83	3,86	210±15	7,3
Температура синтеза 1100°C				
5	0,67	3,68	320±15	8,9
10	0,71	3,76	310±15	8,7
15	0,79	3,87	305±15	8,5

Из представленных данных следует, что с увеличением температуры синтеза прекурсора происходит рост средней плотности материала и уменьшение открытой пористости. Однако с изменением концентрации леганта при $x > 0,1$ остаточная пористость сохраняется до 1,0%. По-видимому, причиной сохранения пористости в керамике является тот же механизм примесного торможения.

В результате проведенной работы показана возможность получения методом гетерофазного соосаждения порошков прекурсоров $MgCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ со средним размер частиц 150 нм, с распределением по размерам близким к мономодальному. Установлено, что увеличение температуры термообработки прекурсоров способствует снижению рекристаллизации в процессе спекания керамики. Получена плотная керамика из MgO, содержащей 5 моль% ZnO, после синтеза при 1100°C с прочностью при изгибе 340 МПа и твердостью по Викерсу 8,9 ГПа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1968. – 200с.
2. Лукин Е.С.. Теоретические основы получения и технологии оптически прозрачной керамики. Учебное пособие. – Москва, МИХТ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 36 с.
3. Лукин Е.С.. Высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Огнеупоры и техническая керамика. Часть VI. Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 7. – С. 4-9
4. Уэрт Ч.. Томсон Р. Физика твердого тела. – М.:Мир, 1964. – 567 с.
5. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 4 – С. 2-13
6. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 5 – С. 2-9

РАЗРАБОТКА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАЗЕМНОГО ТРАНСПОРТА

DEVELOPMENT OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES FOR LAND TRANSPORT

Романов И.Д., Романова Е.А., Чернышов Е.А., Макаров В.С.
Romanov I.D., Romanova E.A., Chernyshov E.A., Makarov V.S.

*Россия, Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева,
nil_st@nntu.ru*

В настоящее время в технике заметно возрастает применение алюминиевых сплавов. Эта тенденция особенно заметна в автомобилестроении, она связана со стремлением снижения веса автомобилей, а вместе с тем, уменьшением расхода горючего и дополнительными экономическими и экологическими эффектами. На кузов приходится до половины массы всего автомобиля, поэтому снижение массы кузова является эффективным методом снижения массы всего автомобиля. Например замена материала изготовления передней траверсы подвески мини-фургона, со стали на алюминиевый сплав А356 для изготовления, позволило снизить массу на 42%, при этом улучшив показатели по уровням шума и вибрации по сравнению с траверсами из стали. Сегодня на применение алюминия в автомобильной промышленности приходится значительная часть потребления всего производимого в мире алюминия. Доминантной характеристикой эффективности конструкции является ее массовая отдача. Следует отметить, что экономичность конструкции — это не только стоимость материала, которая для алюминиевых сплавов превышает стоимость стали в 2 раза, но и затраты на изготовление, эксплуатацию и утилизацию. Интегральная оценка эффективности использования алюминиевых сплавов, несмотря на их повышенную стоимость, подтверждается тем, что использование алюминия в транспортном машиностроении уже составляет 25% [1].

Первой компанией, которая серийно начала производство корпусов автомобилей из алюминиевых сплавов стала Audi, которая в 1993 году представила концепт Audi ASF (Audi Space Frame), а в 1994 году начался серийный выпуск седана Audi A8 – первого в мире массового автомобиля с полностью алюминиевым кузовом. Также частично или полностью алюминиевые корпуса имеют машины: Audi (A2, TT, Q7), Ягуар XJ, Hyundai Tibuton / Coupe, Porsche Boxter / Cayman и др. Что касается тоннажа то наибольшее количество в наземной технике внедрено в бронированных машинах: М113, М2, БМД, БМП-3 и др [2].

Однако в настоящее время не всегда возможно добиться требуемого уровня свойств за счет применения традиционных металлических материалов в основном из-за их несоответствия новым повышенным требованиям к прочности, жесткости, износостойкости. Например, применение алюминия может снизить массу самой тяжелой детали двигателя – блока цилиндров на 50 %. При этом в конструировании ищется компромисс между прочностью, жесткостью и износостойкостью с одной стороны, и стоимостью и массой с другой. Низкая износостойкость обычных алюминиевых сплавов в условиях высоких температур требует применение чугунных гильз или покрытий или создания специальных сплавов с дополнительной химической обработкой. Более высокие коэффициенты линейного теплового расширения вынуждают изыскивать меры для стабилизации зазоров между деталями. Отсутствие гильз требует применения алюминиевого сплава, который обладал бы достаточной износостойкостью при работе в паре с поршнем и поршневыми кольцами. Поэтому еще в 70е годы компания Mahle разработала способ упрочнения алюминиевых поршней путем ввода в расплав коротких керамических волокон на базе окислов алюминия, карбидов и нитридов кремния. Высокая твердость частиц позволяет существенно повысить износостойкость, в частности, канавки верхнего поршневого кольца. Компания Toyota одной из первых для экспериментального двигателя предназначенного для концепт кара FX-1 (1983 год) разработала шатуны из композиционного материала.

Поэтому все более широкое применение в автомобилестроении находят дисперсно-упрочненные композиционные материалы (ДУКМ) на основе алюминиевых сплавов, поскольку они отличаются повышенной износостойкостью, высоким сопротивлением к зарождению трещин, более низким коэффициентом линейного термического расширения, улучшенными прочностными показателями, теплостойкостью и теплопроводностью.

Впервые в 1966 году тормозные барабаны из алюминиевых сплавов были установлены на автомобиле Buick и Pontiac. Высокая износоустойчивость и высокая теплопроводность ДУКМ позволяют заменить чугун и сталь в роторах дискового тормоза и тормозных барабанах, при этом обеспечивается снижение веса до 60%. В работе [3] представлена история развития применения ДУКМ в тормозных системах автомобилей. Характерными примерами применения ДУКМ в тормозных системах являются автомобили Volkswagen, Audi, Toyota.

На рисунке 1 представлены сравнительные данные по износу образцов из сплавов А356, А356 и серого чугуна. Кроме того, отмечается повышенная усталостная прочность, так на рисунке 2 представлены кривые усталости сплава 2080 с различной степенью насыщения.

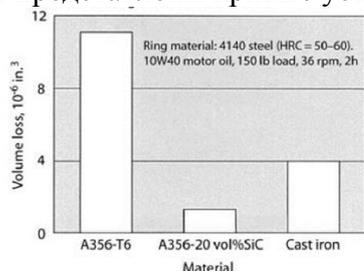


Рис.1 Сравнение износа чугуна, сплава А356-Т6 и ДУКМ на основе А356-Т6 [4].

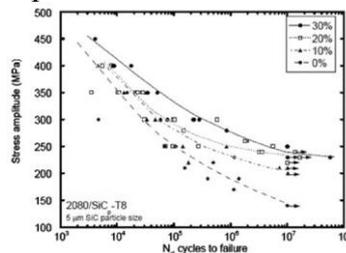


Рис.2 Кривые усталости сплава 2080 с различной степенью насыщения [5].

Основными факторами, сдерживающими распространение композитов, являются стоимость получения и увеличение производственных затрат. Однако, наряду с преимуществами можно отметить и главные недостатки ДУКМ, такие как: сложность и длительность технологического цикла, энергоёмкость. Поэтому объёмы промышленного использования ДУКМ пока не адекватны их технико-эксплуатационным возможностям. Высокая стоимость исходных материалов является существенным фактором, сдерживающим широкое внедрения изделий из ДУКМ [6].

Однако стоимость ДУКМ на основе алюминия высока и в настоящее время широко применяются только отдельные детали, в отличие от авиации. ДУКМ с армирующими частицами Al₂O₃ имеет повышенный комплекс механических и служебных свойств материала. Значительное снижение стоимости получения ДУКМ можно добиться переходом на альтернативные варианты получения композита [7 - 9]. Наиболее характерным примером снижения стоимости получения ДУКМ является технология внутреннего окисления [10, 11]. Она позволяет значительно снизить стоимость получения ДУКМ, тем самым обеспечить более широкое внедрение композиционных материалов.

В частности в таблице 1 приведена динамика нагрева ДУКМ, полученного по данной технологии, с химическим составом АК (7-9 % Si и 18-20 % Al₂O₃) и АКМ (7-9 % Si, 3-6 Cu и 18-24 % Al₂O₃) в сравнении с СЧ24 при непрерывном торможении в зависимости от давлением в системе «тормозной диск – лицензионная колодка»

Из представленных в таблице 1 данных следует что при длительном торможении, например движение под уклон, тормозная система с использованием СЧ 24 обеспечивает меньший теплоотвод что снижает эффективности тормозной системы.

Таблица 1. Динамика нагрева при длительном торможении

Сплав	Время испытания			
	30 сек	1 мин	2 мин	5 мин
Давление 25 кг/см ²				
ДУКМ АК	86,3	117	147	150
СЧ 24	108	169	238,3	287
Давление 37,5 кг/см ²				
ДУКМ АК	97	124	146	160
СЧ 24	163	231	278	322
Давление 50 кг/см ²				
ДУКМ АКМ **	89	126	147	160
ДУКМ АК	100	132	168	212
СЧ 24	197	255	315	351

** - эксперименты с ДУКМ АКМ при давлении 25 и 37,5 кг/см² не выполнялись

В настоящее время в технике также находит применение особый вид материала – пеноалюминий, который получают продувкой газа через жидкий металл либо применением различных пенообразователей. Пористый алюминий может иметь пористость до 80% с размером пор до 5 мм. Прочностные и пластические свойства пены существенно зависят от её плотности [12, 13]. Однако такой материал имеет низкие механические свойства и существенное ограничение по созданию деталей сложной формы.

В работе [14] исследована возможность получения литых заготовок из алюминиевого сплава, упрочненного вводом полых алюмосиликатных микросфер. Приведены результаты микроструктурного анализа и исследования прочностных свойств. С целью увеличения адгезии расплава к поверхности микросфер, были проведены эксперименты, как с классическими микросферами, так и с микросферами, поверхность которых модифицирована покрытием, содержащим хром и карбид хрома. Показано влияние адгезии на механические свойства.

Метод получения алюмоматричных ДУКМ, насыщенных полыми сферическими частицами позволяет получать материал с комплексом повышенных механических свойств, по сравнению с базовым алюминиевым сплавом. При этом благодаря вводу полых микросфер обеспечивается меньшая плотность и, соответственно, масса заготовки, что позволяет более полно реализовать потенциальные возможности ДУКМ. При этом предел прочности материала, насыщенного металлизированными микросферами на 20% выше предела прочности материала, насыщенного классическими микросферами [14].

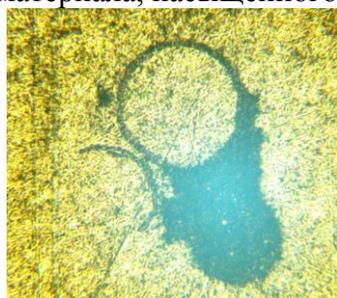


Рис.3 Образец с разрушенными сферами размером более 50 мкм.

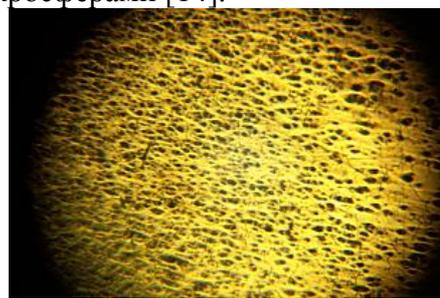


Рис.4 Образец с высоким насыщением микросферами.

Одним из перспективных вариантов развития проекта является применение в качестве материала матричного сплава ДУКМ насыщенного частицами, например Al_2O_3 . При этом значительно на 25-40% возрастают прочностные свойства матрицы и соответственно, полученного композиционного материала. Однако возникает особенность совместного применения микросфер и высокотвердых частиц Al_2O_3 . Для того чтобы твердые частицы не являлись концентраторами способными разрушить сферу они должны иметь размеры менее 10 мкм. На рис 7 и 8 приведена микроструктура ДУКМ полученного внутренним окислением

с размером частиц порядка 1 мкм (рис. 3) и порядка 8 мкм (рис. 4)

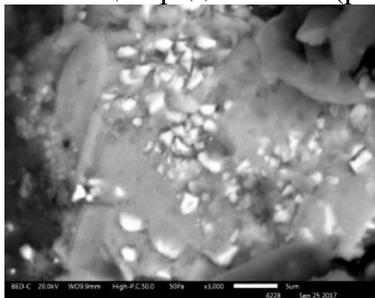


Рис.5 Микроструктура полученного материала, размер частицы порядка 1 мкм (x3000).

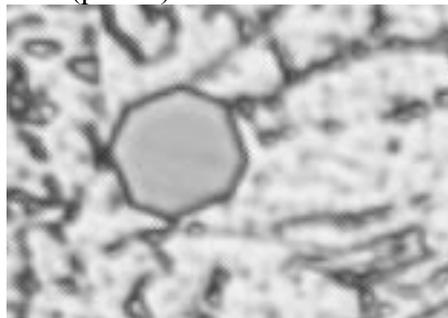


Рис.6 Микроструктура полученного материала, размер частицы порядка 8 мкм.

Описанный метод получения алюмоматричных ДУКМ насыщенных сферическими керамическими частицами позволяет получать материал с повышенным комплексом механических свойств, по сравнению с базовым алюминием. При этом за счет полых микросфер обеспечивается меньший удельный вес и соответственно масса детали, что позволяет более полно реализовать потенциальные возможности ДУКМ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00455 мол_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Фридляндер И.Н. Алюминиевые сплавы – перспективный материал в машиностроении. // Машиностроение и инженерное образование, 2007. № 5. С.33-37
2. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А. Развитие материалов для баллистической защиты на основе алюминиевых сплавов // Заготовительные производства в машиностроении. 2015. № 10. С. 43-47
3. Rahman M. M., A. A. Adebisi, M. A. Maleque, Metal Matrix Composite Brake Rotor: Historical Development and Product Life Cycle Analysis. International Journal of Automotive and Mechanical Engineering (IJAME), 4 (2011) pp 471-480
4. Honnaiah S., Effect of particle size on dry sliding wear of cast A356-Al₂O₃ Metal matrix composites, International journal of engineering trends and Technology, 12 (2014) pp 438-445
5. Haghshenas, Meysam. (2015). Metal–Matrix Composites. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 10.1016/B978-0-12-803581-8.03950-3
6. Панфилов А.А., Прусов Е.С., Кечин В.А. Проблемы и перспективы развития производства и применения алюмоматричных композиционных сплавов // Тр. Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е.Алексеева. 2013. № 2. С. 210–218
7. Vlasova M., Kakazey N., Rosales I. et al. Synthesis of Composite AlN–AlON–Al₂O₃ Powders and Ceramics Prepared by High-Pressure Sintering // Sci. of Sintering. 2010 No. 42 P. 283–295
8. Афанасьев В.К., Герцен В.В., Долгова С.В. et al. О влиянии водяного пара на формирование свойств высококремнистых Al-сплавов // Металлургия машиностроения. 2015. № 5. С. 17–22
9. Орлов А.В., Луц А.Р., Кандалова Е.Г., Макаренко А.Г. Технология получения композита Al–TiC из порошковых экзотермических смесей непосредственно в расплаве алюминия // Заготовительные производства в машиностроении. 2005. № 11. С. 54–61
10. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А. Получение высокоармированного дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе алюминия методом внутреннего окисления // Metallurg. 2018. № 8. С. 78-81.
11. Чернышов Е.А., Лончаков С.З., Романов А.Д., Мыльников В.В., Романова Е.А. Исследование микроструктуры алюмоматричного дисперсно-наполненного литокомпозиционного материала, полученного методом внутреннего окисления // Перспективные материалы. 2016. № 9. С. 78-83

12. Воронин С.В., Лобода П.С. Способы получения пористых материалов на основе алюминия // Изв. Самарского научного центра РАН. 2016. Т. 18, № 4–6. С. 1068–1074.
13. Самуйлов С.Д., Троицкий О.А. Новые методы получения пористых металлических материалов с закрытой и открытой пористостью // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2017. № 3 (323). С. 12–16.
14. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Каверин Б.С., Варюхин В.А., Объедков А.М., Семенов Н.М. Разработка технологии получения композиционного материала на основе алюминия, упрочненного полыми керамическими микросферами // Металлург. 2018. № 12. С. 50-53.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Al-Zr-Cr

DEVELOPMENT AND STUDY OF SINTERED AL-ZR-CR MATERIALS

Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Лаптев И.Н.

Savushkina S.V., Agureev L.E., Laptev I.N.

Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», nanocentre@kerc.msk.ru

Порошковые алюминиевые композиты являются перспективным конструкционным материалом с точки зрения их малого веса, низких капитальных затрат на производство и, главное, высокой удельной прочности. Однако, их использование ограничено применениями, в которых не требуется значительная износостойкость и высокая температура эксплуатации. Улучшению функциональных свойств порошковых алюмоматричных композитов способствует модифицирование легирующими добавками металлов (Zr, Cr, Co, Ti, Cu), наночастицами тугоплавких веществ и формирование покрытий [1-6]. К примеру, добавка 0,1% Zr повышает сопротивляемость высокотемпературной ползучести алюминия. Добавка в алюминий циркония приводит к существенному упрочнению за счёт образования дисперсных вторичных выделений метастабильной фазы Al_3Zr [1, 7]. Данные материалы найдут применение при повышении ресурса и эффективности работы узлов различных агрегатов машиностроения (крыльчатки двигателей, зубчатые колёса, втулки, распорки и т.п.), в т.ч. в условиях воздействия агрессивных окислительных газообразных или жидких сред.

В данной работе формировали композиты системы Al-Cr-Zr. Механолегирование алюминия проводили в шаровой планетарной мельнице «Активатор-2SL». Для помола брали шары из закалённой стали диаметром 5 мм в соотношении П:Ш=1:10. Использовали порошки АСД-4, ПХ-1С, ПЦРК-1. В качестве смазки добавляли 0,1% масс. гексаметилдисилазана. Смешение длилось 30 мин в среде аргона в планетарной мельнице «Активатор-2SL». Образцы получали методом искрового плазменного спекания в вакууме. Получены композиты систем Al-0,25%Cr-0,3%Zr, Al-0,5%Cr-0,3%Zr и Al-1%Cr-0,3%Zr.

Исследования упругих свойств композитов проводили с помощью установки ультразвуковой диагностики «МУЗА». Измерение модуля Юнга (модуля нормальной упругости) проводилось в интервале температур от 25 до 400 °С в высоком вакууме (10^{-5} Торр). На рис. 1 представлены значения модуля Юнга образцов композитов при комнатной температуре и 400 °С. Погрешность при измерении модуля Юнга составляет $\pm 3\%$. Наилучший результат получен для композита Al+0,5Cr+0,3Zr как при комнатной, так и при повышенной температурах.

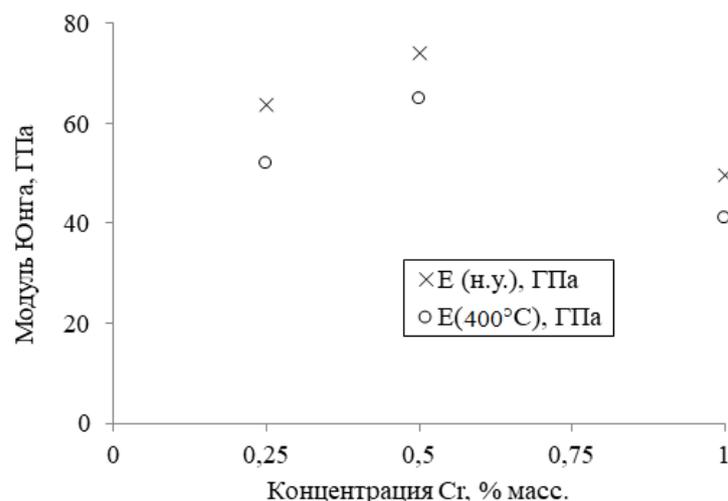


Рис.1 Изменение модуля упругости композитов в зависимости от содержания хрома и температуры испытания.

Изменение температуры изменяет силы связи атомов в кристаллической решетке, что приводит к уменьшению модуля композитов при повышении температуры до 400°C. Изменение температуры образца может вызвать в нем (из-за разных коэффициентов теплового расширения в различных кристаллографических направлениях) появление внутренних (термоупругих) напряжений. Это приводит к изменениям измеряемого модуля упругости за счет ангармонизма колебаний атомов в кристаллической решетке. В случае, когда термоупругие напряжения релаксируют (например, за счет микропластических сдвигов), возможна релаксация измеряемого модуля упругости.

Исследования термомеханических свойств образцов композитов проводили на высокотемпературной испытательной установке для определения механических свойств материалов при температурах до 300 °С. Установка спроектирована на основе электромеханической универсальной машины УТС 110М с номинальной нагрузкой 100 кН и печи ВЭ-3-24-РМ. Исследование термомеханических свойств композита проводилось методом трёхточечного изгиба при комнатной температуре и при температуре 300 °С в динамическом вакууме (10^{-2} Торр). На рис. 2 приведены результаты термомеханических испытаний образцов композитов различного состава на трёхточечный изгиб при комнатной и повышенной температурах.

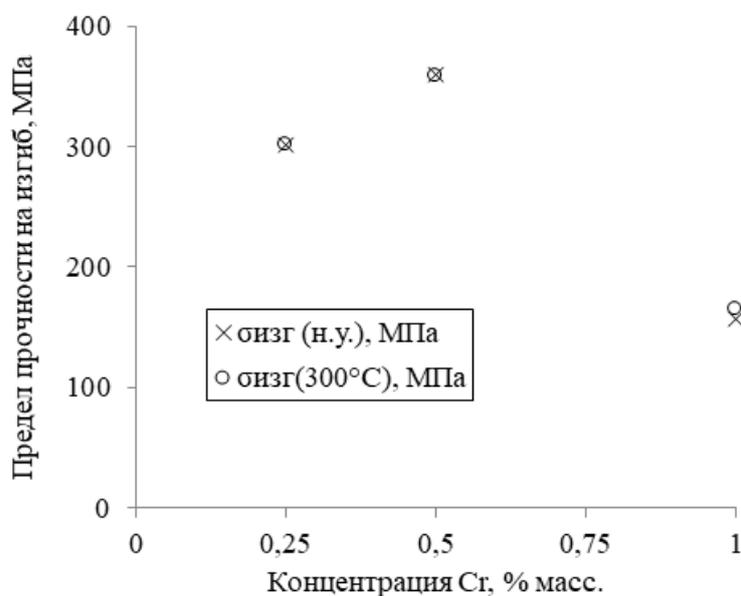


Рис.2 Изменение предела прочности на изгиб композитов в зависимости от содержания хрома и температуры испытания.

Как и при исследовании упругих свойств наилучший результат (предел прочности более 350 МПа) получен для образца состава Al-0.5Cr-0.3Zr, как при комнатной, так и при повышенной температуре.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Наименьшая общая пористость (4,9%) получена для композита системы Al-0.5Cr-0.3Zr, что подтверждает наличие у него более высокого предела прочности на изгиб и модуля Юнга.

Средний размер зерен композитов составляет ~ 5 мкм. Структура состоит из групп зерен, между которыми присутствуют вытянутые поры. С увеличением содержания Cr изменения размеров зерен композитов не было замечено. Изображения структуры поверхности композитов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (Quanta 600), приведены на рис. 3.

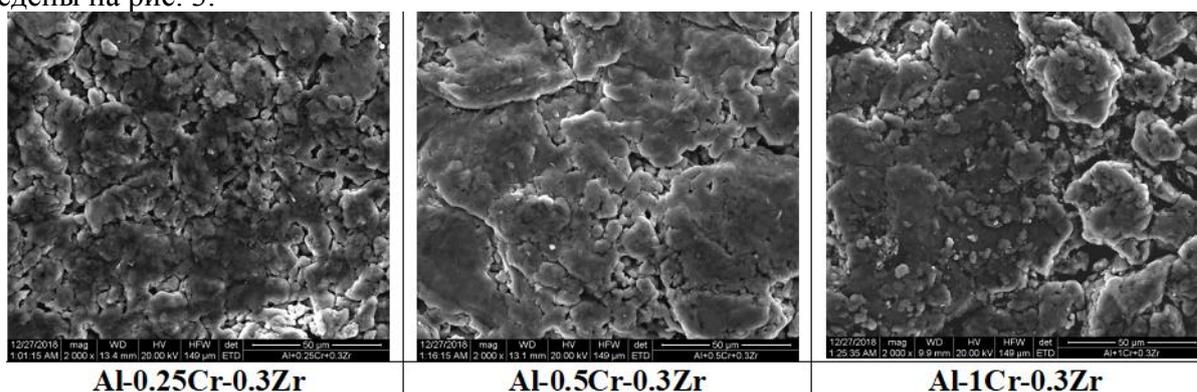


Рис.3 Структура композитов системы Al-Cr-Zr.

Структура композитов системы Al-Cr-Zr представляет собой частично пересыщенный твердый раствор Zr и Cr в Al. Хромосодержащие включения, по-видимому, являются интерметаллидами алюминиды хрома Al_7Cr , представленными в виде кристаллов пластинчатой формы размером до 5 мкм. Первичные кристаллы Al_3Zr в виде игл в алюминиевой матрице не замечены, что говорит о достаточно быстром затвердевании композитов и растворении циркония в алюминии.

На рис. 4 показаны изображения структуры композитов Al-Cr-Zr на сколе после проведения испытаний на изгиб. Структура композитов, легированных 0,25 и 0,5% Cr практически идентична. Структура композита Al-1Cr-0.3Zr менее плотная, заметны поры по

границам частиц, когезия между ними хуже. Увеличение содержания Cr в композите до 1% приводит к формированию крупных хромосодержащих включений (возможно грубых интерметаллидов) по границам зерен композита и ухудшению механических свойств материала.

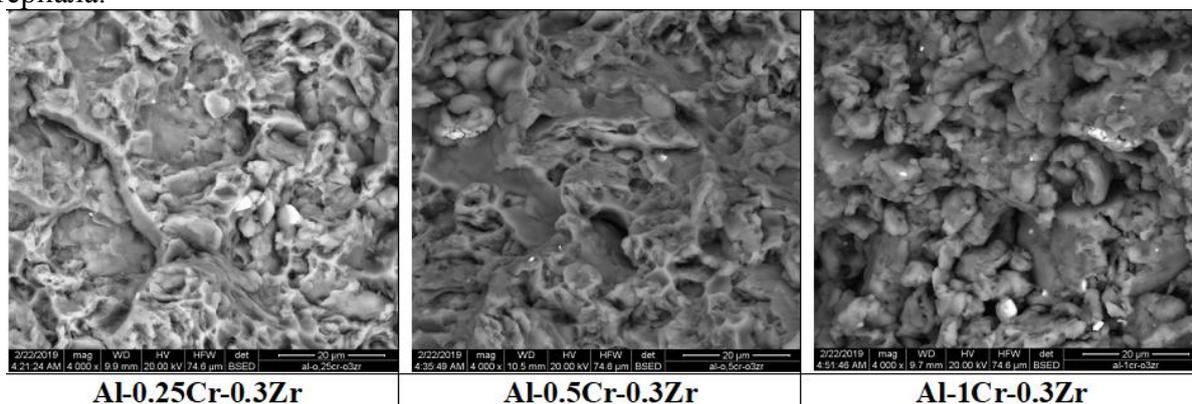


Рис.4 Структура композитов Al-Cr-Zr на сколе после проведения испытаний на изгиб.

Проведенные расчеты модуля Юнга алюмокомпозитов с микродобавками наночастиц (SiC, MgAl₂O₄, W-Cu) и легирующих металлов по микромеханической модели на основе градиентной теории упругости [8] показали, что дальнейшего увеличения прочностных можно достигнуть при добавках наночастиц в концентрациях MgAl₂O₄ – 0,01-0,02 %, SiC – 0,15-0,22%, W-Cu – 0,12-0,18%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-33-00841).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Белов, Н.А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов/ Н.А. Белов. – М.: ИД МИСиС, 2010. – 511 с.
2. Костиков, В.И. Влияние малых добавок наночастиц оксида алюминия на прочностные характеристики алюминиевого материала/ В.И. Костиков, Ж.В. Еремеева, В.В. Миронов, Л.Е. Агуреев // Доклады Академии наук. – 2018. – Т. 481. – № 5. С. 510-512.
3. Kang, Y.C. Tensile properties of nanometric Al₂O₃ particulate-reinforced aluminum matrix composites/ Y.C. Kang, S. L.-I. Chan// Mater. Chem. Phys. –2004. V. 85. P. 438–443.
4. Agureev, L.E. Powder aluminum composites of Al-Cu system with micro-additions of oxide nanoparticles/ L.E. Agureev, V.I. Kostikov, Zh. V. Eremeeva, A.A. Barmin, R.N. Rizakhanov, B.S. Ivanov, A.A. Ashmarin, I.N. Laptev, R.I. Rudshstein// Inorganic Materials: Applied Research. –2016. V. 7. – № 6. P. 507-510.
5. Agureev, L. Study of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Composites/ L. Agureev, S. Savushkina, A. Ashmarin, A. Borisov, A. Apelfeld, K. Anikin, N. Tkachenko, M. Gerasimov, A. Shcherbakov, V. Ignatenko, N. Bogdashkina // Metals. – 2018. –V. 8 (459). 10 p.
6. Савушкина, С. В. Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композитах методом микродугового оксидирования/С.В. Савушкина, Л.Е. Агуреев, А.А. Ашмарин, Б.С. Иванов, А.В. Эпельфельд, А.В. Виноградов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – № 12. С. 34–39.
7. Knipling, K. E. Development of a Nanoscale Precipitation-Strengthened Creep-Resistant Aluminum Alloy Containing Trialuminide Precipitates: dis. doc. phil. – Dec. 2006: Evanston, IL: Northwestern University. – 254 p.
8. Lurie, S. Multiscale modelling of aluminium-based metal-matrix composites with oxide nano-inclusions/ S. Lurie, D. Volkov-Bogorodskiy, Y. Solyaev, R. Rizahanov, L. Agureev// Computational Materials Science. – 2016. – V. 116. P. 62-73.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКА $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ НА
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЁННОЙ КЕРАМИКИ
EFFECT OF MECHANICAL TREATMENT OF POWDER $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ ON
MECHANICAL PROPERTIES OF SINTERED CERAMICS**

Севостьянова И.Н.¹, Саблина Т.Ю.¹, Молчунова Л.М.¹, Рыжова Л.Н.¹, Кульков С.Н.^{1,2}
Sevostyanova I.N., Sablina T. Yu., Molshunova L.M., Ryzhova L.N., Kulkov S.N.

¹Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
sevir@ispms.tsc.ru

²Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Kulkov@ispms.tsc.ru

Керамические порошки $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$, полученные методом плазмохимического синтеза являются перспективными материалами для создания керамики функционального и конструкционного назначения [1]. При синтезе в них формируются неравновесные твердые растворы типа $ZrO_2(Y, Al)$, структура которых имеет как аморфную, так и кристаллическую составляющую [2]. Широкое применение плазмохимических порошков сдерживается сложной морфологией частиц, существенно снижающей их технологические свойства. Одним из путей повышения технологических свойств таких порошков является низкоэнергетическая механическая обработка в активаторах [3]. Время механической обработки порошка может существенно повлиять на структуру и физико-механические свойства спеченной керамики.

Целью данной работы является исследование влияния времени низкоэнергетической механической обработки в шаровой мельнице на свойства порошков $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ (морфология, насыпная плотность, площадь удельной поверхности) и на физико-механические свойства спеченной керамики.

Для исследования использовали ультрадисперсный нанокристаллический керамический порошок состава 80вес.% Al_2O_3 –20вес.%(ZrO_2 +3мол.% Y_2O_3), полученный разложением водных растворов солей металлов в плазме высокочастотного разряда. Механическую обработку (МО) порошка проводили в шаровой мельнице в интервале времени от 5 до 100 часов. Соотношение порошка к мелющим телам составляло 1:2. Получение образцов проводили стандартными методами порошковой металлургии: пластифицирование порошка 3% водным раствором поливинилового спирта; прессование образцов $7 \times 7 \times 45$ мм с удельным давлением прессования 1 и 2 т/см²; предварительный обжиг образцов при температуре 1100°C; окончательное спекание при температуре 1600°C, с выдержкой (τ) 1 час и 10 часов. Структуру порошков до и после МО, а также спеченной керамики исследовали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515. Определение величины площади удельной поверхности ($S_{уд}$) проводили на приборе СОРБИ №4.1, по низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенофазовые исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ-1 с $Cu(K\alpha)$ излучением в интервале углов сканирования $2\Theta = 20 - 95$ град.

На рис.1 (а) представлена структура порошка в исходном состоянии. Характерной морфологией порошков, полученных методом плазмохимического синтеза, являются наполненные шарообразные частицы, полые сферические частицы, обломки сфер, плёнки, частицы «пенообразной» формы. Средний размер частиц составляет 4.4 мкм.

После механической обработки в течение 5 – 10 часов происходит разрушение полых сферических частиц и частиц «пенообразной» формы. С дальнейшим увеличением времени механической обработки, помимо разрушения частиц, наблюдаются процессы агломерирования частиц разной формы. После 25 часов механической обработки, рис.1 (б), наблюдаются процессы закатывания обломков в округлые частицы, плотность которых увеличивается с увеличением времени МО, рис.1 (в).

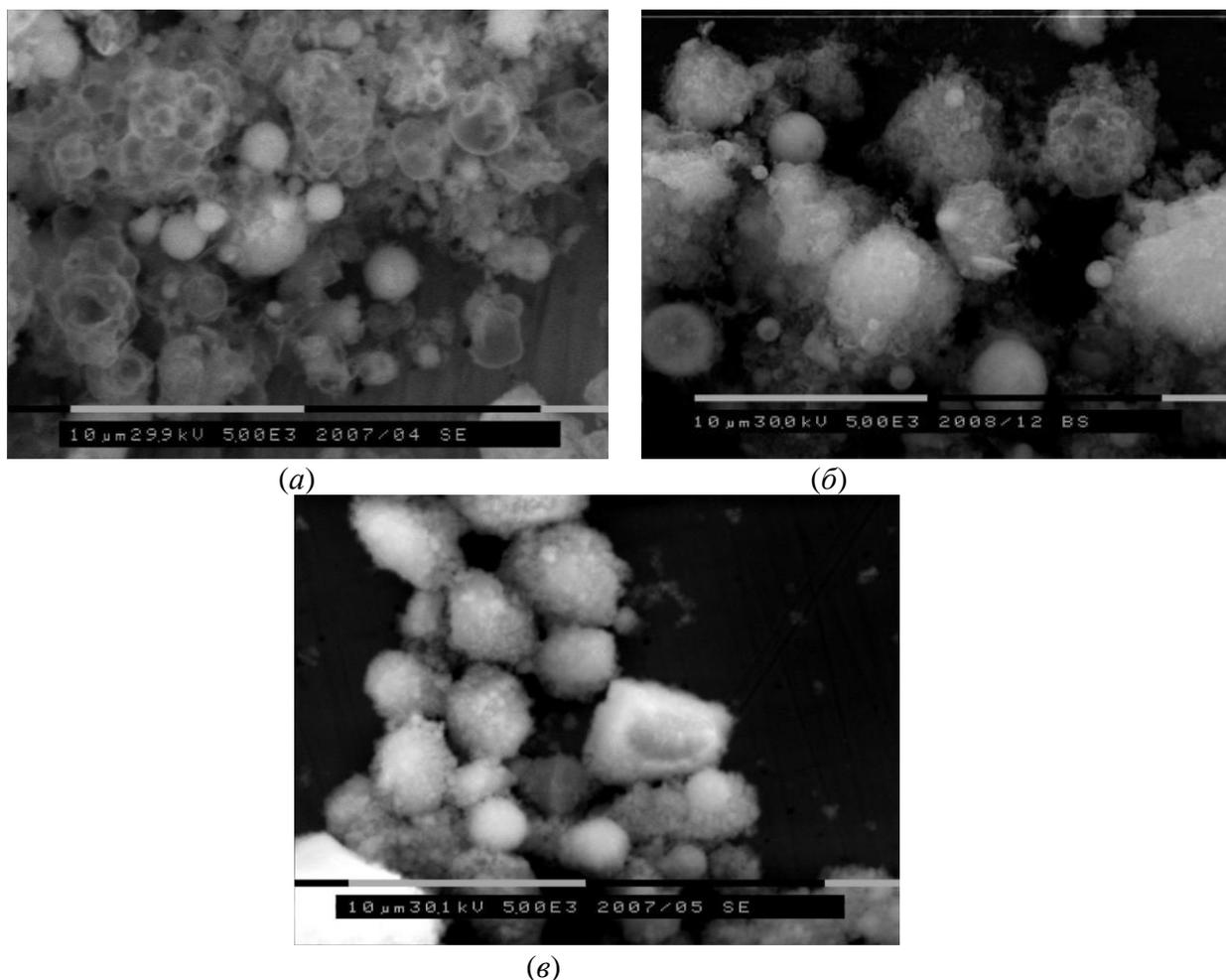


Рис.1 Морфологическое строение порошка 80вес.% Al_2O_3 –20вес.%(ZrO_2 +3мол.% Y_2O_3), (а) - в исходном состоянии; (б) после механической обработки 25 часов; (в) – после механической обработки в течение 100 часов

Средний размер частиц порошка, включая агломераты, увеличивается со временем механической обработки с 4 до 12 мкм. При этом плотность агломерированных частиц существенно повышается, о чем свидетельствует увеличение насыпной плотности порошков с 0.1 до 0.8 г/см³.

Порошок Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 , по данным РФА, имеет сложный фазовый состав. Помимо диоксида циркония тетрагональной и кубической модификаций на рентгенограмме обнаружены дифракционные рефлексы, принадлежащие фазам Al_2O_3 : γ - Al_2O_3 с кубической решеткой, θ - Al_2O_3 с моноклинной решеткой, δ - Al_2O_3 с тетрагональной решеткой и следы α - Al_2O_3 с ромбоэдрической решеткой (корунд). С увеличением времени механической обработки фазовый состав порошка не меняется.

На рис. 2 показано изменение величины площади удельной поверхности порошка Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 от времени механической обработки. Зависимость площади удельной поверхности порошков от времени механической обработки показывает, что она имеет вид кривой с максимумом. Видно, что удельная поверхность исходного порошка составляет примерно 25 м²/г. Механическая обработка до 25 часов приводит к увеличению $S_{y,d}$ до максимального значения 32 м²/г, что может быть связано с происходящими изменениями морфологии порошка (разрушение полых сфер и частиц «пенообразного» вида). Дальнейшее увеличение времени механической обработки приводит к снижению $S_{y,d}$ до 29 м²/г, что вероятно связано с повышением плотности агломерированных частиц и ограничением адсорбционного доступа молекул азота во внутренние пространства агломератов.

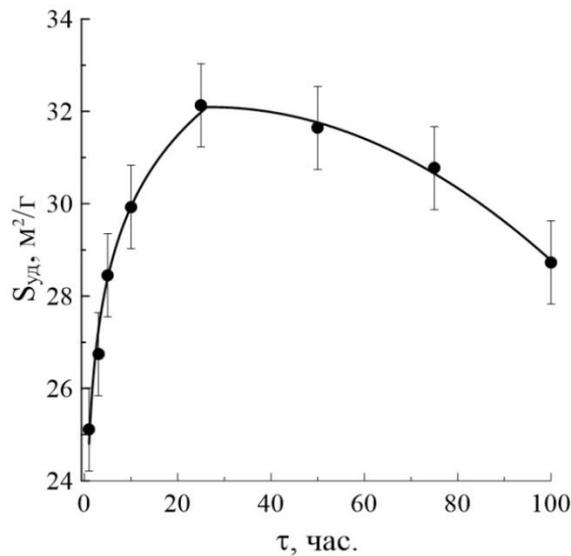


Рис.2 Изменение величины площади удельной поверхности порошка в зависимости от времени механической обработки.

Фазовый состав спеченных в течение 1 и 10 часов образцов керамики показал, что Al_2O_3 находится в ромбоэдрической модификации (корунд), а ZrO_2 - в кубической и тетрагональной модификациях. Параметры обеих фаз не отличаются от табличных значений. Предварительная низкоэнергетическая механическая обработка исходных порошков до спекания так же не влияет на фазовый состав спеченной керамики.

На рис.3 (а, б) представлены изображения зеренной структуры керамики с выдержкой 1 час (а) и 10 часов (б), после термического травления. Из представленных рисунков видно, что структура данных керамик двухфазная, где светлые зерна, принадлежат ZrO_2 , а темные – Al_2O_3 . После спекания в течение 1 часа средний размер зерен ZrO_2 составляет 1.78 мкм, тогда как средний размер зерен Al_2O_3 – 2.85 мкм. После выдержки при спекании 10 часов средний размер зерен ZrO_2 увеличился до 2.58 мкм, а Al_2O_3 – 3.77 мкм.

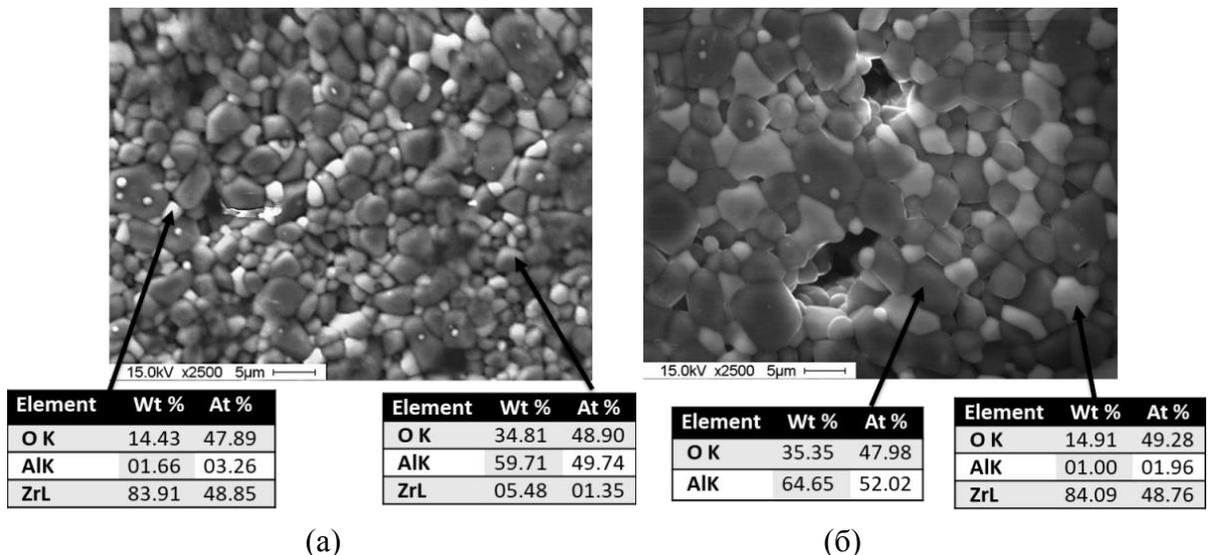


Рис.3 Изображения структуры спеченной керамики с разным временем изотермической выдержки: (а) – 1 час; (б) – 10 часов

На рисунке 4 представлены зависимости изменения пористости образцов, с выдержкой при максимальной температуре 1 час (а) и 10 часов (б), от времени механической обработки.

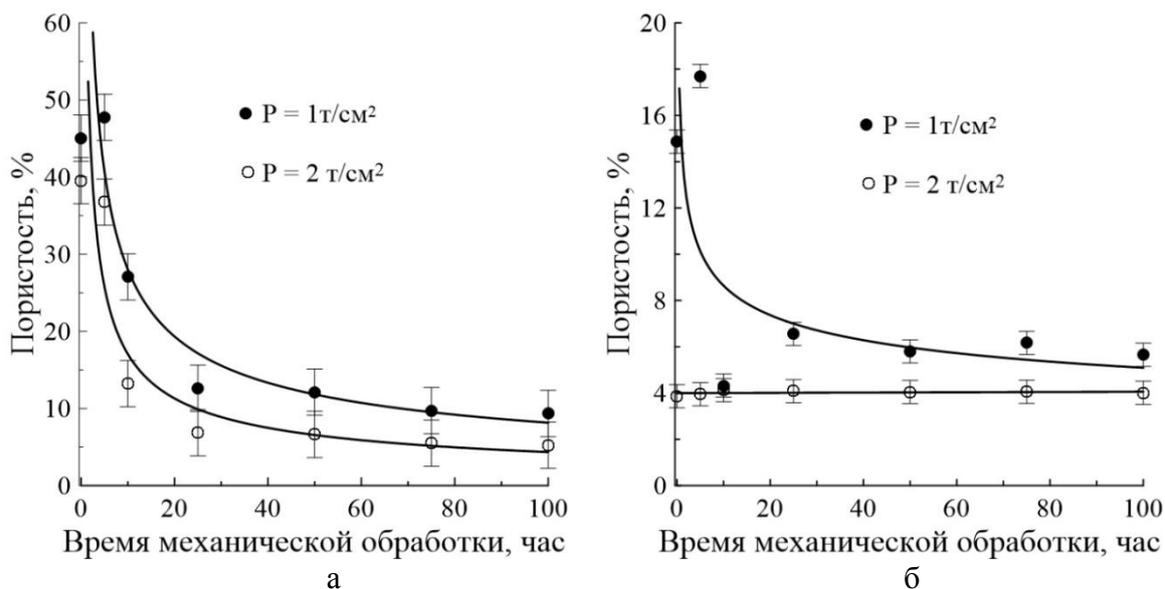


Рис. 4 Пористость керамических образцов: а – спеченных с выдержкой в печи 1 час.; б - спеченных с выдержкой в печи 10 часов. P – давление прессования

Из рис.4 (а) видно, что пористость образцов, изготовленных из порошка, не подвергнутого механической обработке, составляет 40 – 45 %. Увеличение времени механической обработки порошка до 25 часов приводит к существенному снижению пористости спеченных образцов до $10 \pm 5\%$. Дальнейшее увеличение МО до 100 часов практически не влияет на пористость образцов. При спекании образцов с длительной выдержкой, рис.4 (б), пористость образцов существенно ниже, и составляет 15% в образцах не подвергнутых МО, с давлением прессования 1 т/см^2 . Механическая обработка до 10 часов приводит к снижению пористости до 4 -5% и в дальнейшем не меняется. Следует отметить, что пористость образцов спрессованных при давлении 1 т/см^2 всегда выше чем образцов спрессованных при давлении 2 т/см^2 .

Влияние предварительной механической обработки, и режимов спекания на механические свойства представлены на рисунке 5. Видно, что предел прочности при изгибе

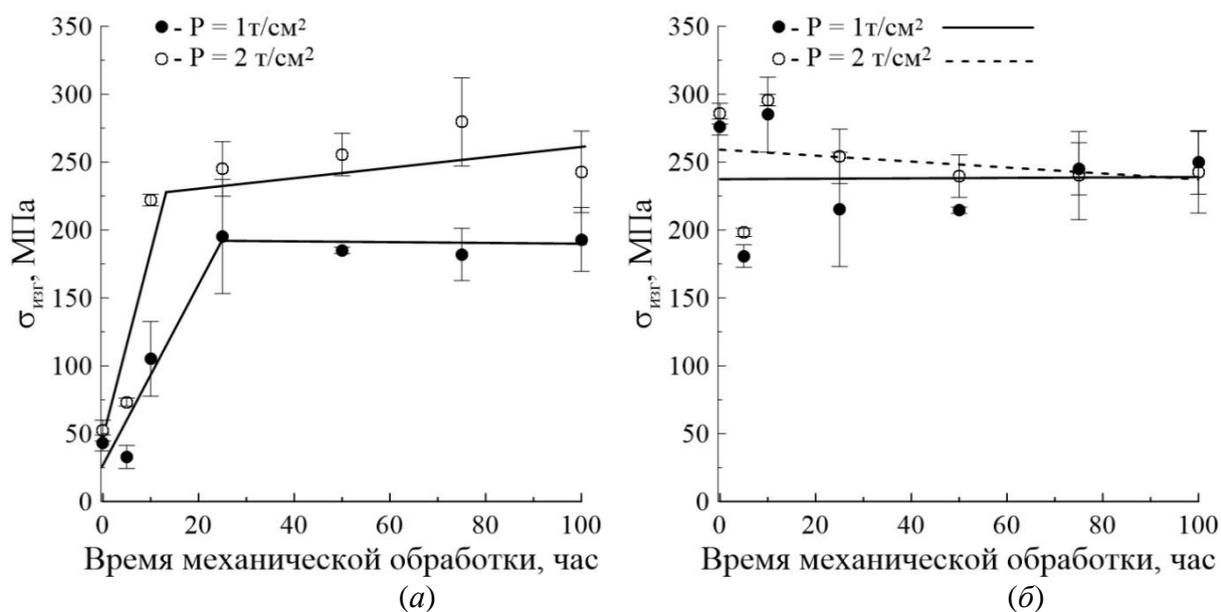


Рис. 5 Влияние времени механической обработки и давления прессования на предел прочности при изгибе: (а) - $\tau = 1$ час; (б) - $\tau = 10$ часов. P – давление прессования.

($\sigma_{изг}$) образцов с выдержкой при спекании 1 час увеличивается в керамике с предварительной механической обработкой до 25 часов с 50 до 200 – 250 МПа, а при дальнейшем времени МО

– не изменяется. При этом значения $\sigma_{\text{изг}}$ образцов, изготовленных при удельном давлении прессования 2 т/см^2 на $50 - 70 \text{ МПа}$ выше.

Прочность при изгибе образцов, с выдержкой при спекании 10 часов, независимо от давления прессования, меняется незначительно от времени МО и варьируется в пределах $175 - 300 \text{ МПа}$. При испытании образцов на осевое сжатие получены подобные зависимости. При этом значения предела прочности при сжатии в 2.5 раза выше, чем при испытаниях на трехточечный изгиб.

Проведенный комплекс исследований влияния предварительной низкоэнергетической механической обработки в шаровой мельнице и технологических режимов получения керамики из порошков, полученных методом плазмохимического синтеза, позволил установить закономерности изменения морфологии порошков со сложным строением и определить оптимальные режимы получения керамики с высокими свойствами. В работе установлено, что время предварительной механической обработки порошков оказывает существенное влияние как на структуру и свойства порошка, так и на физико-механические свойства спеченной из данного порошка керамики. Оптимальным режимом получения керамики с высокими физико-механическими характеристиками из порошков, полученных методом плазмохимического синтеза, является предварительная низкоэнергетическая активация порошка в течение 25 часов, прессование при давлении 2 т/см^2 и спекание при температуре $1600, 1 \text{ час}$.

Работа выполнена в рамках Программы III.23 РАН на 2013-2020 годы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Karthikeyan, J. Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits / J.Karthikeyan, S.C.Berndt, J.Tikkanen, S.Reddy, H.Herman // Materials Science and Engineering. – 1997. – A238. – P. 275–286.
2. Иванов Ю. Ф. Электронно-микроскопический анализ нанокристаллических материалов / Ю.Ф.Иванов, А.В.Пауль, Н.А.Конева и др. // Физика металлов и металловедение. – 1994. – №7. – С. 206-208.
3. Кульков С.Н. Технологические свойства ультрадисперсных плазмохимических порошков / С.Н.Кульков, А.Г.Мельников, С.П.Андриец, Л.Н.Рыжова, В.Г.Батьян // Стекло и керамика. – 2001. – №1. С. 20-22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ LiF НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ INVESTIGATION OF THE INFLUENCE LiF SINTERING ADDITIVE ON THE PROPERTIES OF MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL CERAMICS

Сенина М.О., Лемешев Д.О., Педченко М.С.

Senina M.O., Lemeshev D.O., Pedchenko M.S.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Russia, Moscow

(e-mail: snmarina@rambler.ru, diolem@muctr.ru, pesenkatalor@gmail.com)

Аннотация: Рассмотрена актуальность разработки технологии создания прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели. Методом обратного соосаждения получен прекурсор шпинели. Показано влияние фазового состава порошка шпинели и спекающей добавки на свойства керамики.

Ключевые слова: прозрачная керамика, оптическая керамика, алюмомагниево-шпинель, синтез шпинели, спекающие добавки.

В современных технологиях все больше внимания уделяется вопросу создания материалов, которые обладают целым комплексом функциональных свойств. Интерес представляют поликристаллические материалы со специальными свойствами, например, обладающие прозрачностью в определенном спектральном диапазоне. Такие изделия, помимо

прозрачности, должны также иметь высоких механические показатели.

В данном направлении на настоящий момент достаточно хорошо изучены технологии создания оптически прозрачной керамики, в частности из оксинитрида алюминия и поликристаллического оксида алюминия.

Вышеуказанная керамика обладает высокими эксплуатационными показателями (таблица 1), однако технология ее изготовления является энергозатратной и дорогостоящей, так как для получения требуется использования процессов горячего прессования (ГП) и горячего изостатического прессования (ГИП) при высоких температурах.

Таблица 1. Физические свойства некоторых керамических материалов [1]

Материал	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, г/см ³	Температура плавления, К
Алон	300	323	3,68	2425
Сапфир	700	345-386	3,98	2300

На сегодняшний день прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели (АМШ) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления прозрачной брони.

Алюмомагнезиальная шпинель – бинарное термодинамически устойчивое соединение с кубической кристаллической структурой. Она имеет высокий уровень светопропускания в обширном диапазоне излучений с длиной волны от 180 до 5000 нм, который включает 3 области: ультрафиолетовую (180-400 нм); видимую (400-700 нм) и инфракрасную (740-5000 нм). Шпинель имеет заметное преимущество по сравнению с поликристаллическим сапфиром и AlON в диапазоне 4500-5500 нм, области, которая имеет особое значение для поисковых систем и систем электрооптической визуализации. Также шпинель обладает высокой термостойкостью, химической стойкостью по отношению к агрессивным средам, температурой плавления выше 2100°C [2, 3]. Кроме того, керамика из MgAl₂O₄ имеет значительное преимущество перед AlON вследствие большей доступности исходных порошков и меньшей температуры горячего изостатического прессования, в процессе которого происходит спекание [4].

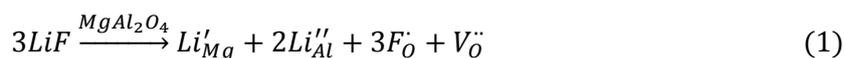
При синтезе шпинели с повышением температуры выше 1000 °C состав шпинелей существенно меняется. Возникает так называемая γ-нестехиометрия: алюмомагниева шпинель обогащается довольно значительным избытком Al₂O₃ [5]. Оксид алюминия обладает хорошей растворимостью в алюмомагниева шпинели с образованием широкого ряда твердых растворов от MgO·Al₂O₃ до MgO·5Al₂O₃ [6].

Получение прозрачной керамики невозможно при несоблюдении многих факторов. Одним из требований при создании прозрачного керамического материала является его монофазность, наличие же второй фазы влечет за собой отсутствие высокого уровня светопропускания в виду различия показателей преломления разных фаз и рассеяния света.

Однако, авторами работы [7] показано получение прозрачной керамики из алюмомагниева шпинели с избытком оксида алюминия (MgO·nAl₂O₃, n = 1,05–2,5). Светопропускание составило 84%. Следует отметить, что в данной работе применялось горячее изостатическое прессование.

Альтернативой процессам ГП и ГИП является спекание в вакууме без приложения давления, которое является более энергоэффективным.

В настоящей работе исследовалось спекание керамики из алюмомагниева шпинели в вакууме. Спекание керамики из алюмомагниева шпинели до практически беспористого состояния, что также является обязательным для получения прозрачного материала, невозможно без применения спекающих добавок. В качестве такой добавки был выбран фторид лития, который образует на начальных стадиях процесса расплав и тем самым интенсифицирует жидкофазное спекание, а при повышении температуры испаряется, и, помимо этого, вступает с алюмомагниева шпинелью в реакцию дефектообразования по схеме:



В результате этого происходит образование вакансий по кислороду, что свою очередь способствует интенсификации диффузионного массопереноса в объеме материала, и, как следствие, ускоряет спекание и позволяет получать более высокую плотность изделия [8-11], а также снижает энергию активации процесса, что приводит к снижению температуры спекания.

Положительное влияние применение LiF состоит также в том, что эта добавка не позволяет улетучиваться большому количеству оксида магния и нарушению стехиометрии в шпинели. По данным автора работы [12] в ходе температурной обработки керамики из алюмомагниевого шпинели возможно незначительное испарение MgO. Выход оксида магния из решетки приводит также к образованию микропор, которые не полностью залечиваются при спекании, что приводит к получению остаточной пористости и не прозрачности керамики [13]. Добавка LiF в этом случае позволяет «улавливать» оксид магния и возвращать в кристаллическую решетку шпинели, тем самым сохраняя стехиометричный состав соединения.

Исходными компонентами являлись магний азотнокислый 6-водн. по ГОСТ 11088-75, алюминий азотнокислый 9-водн. по ГОСТ 3757-75, литий фтористый по ТУ 6-09-3529-78, аммиак водный по ГОСТ 24147-80.

Предварительный синтез порошка MgAl_2O_4 осуществлялся методом обратного соосаждения нитратов магния и алюминия в раствор осадителя с последующей термообработкой. Добавку LiF в количестве от 0,5 до 4,5 мас. % вводили в шихту мокрым способом в планетарной мельнице в течение 15 мин. Заготовки керамики формовали методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Обжиг производился в вакууме при температуре 1700 °С с выдержкой при максимальной температуре 3 ч.

Основной фазой порошка, полученного после прокалывания прекурсора является фаза алюмомагниевого шпинели (рисунок 1).

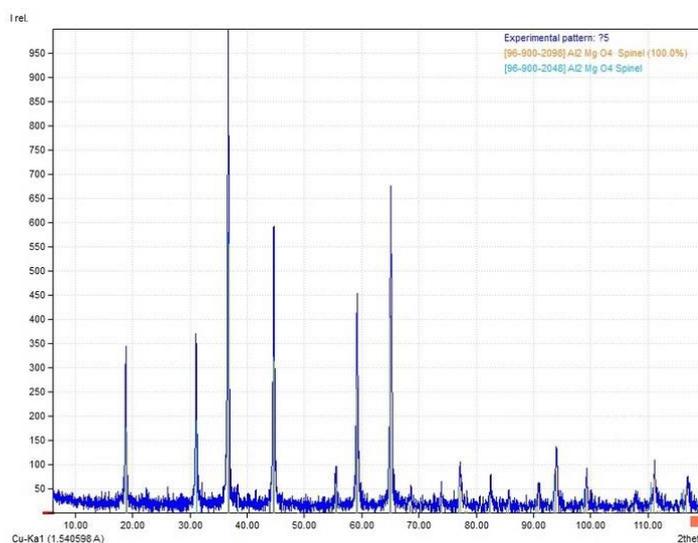


Рис. 1 Рентгенофазовый анализ полученного порошка.

Структура порошка шпинели изображена на рисунок 2. Порошок содержит пластинчатые агрегаты размером от 1 до 10 мкм. Порошок с данным распределением частиц по размерам может быть применен для синтеза прозрачной керамики.

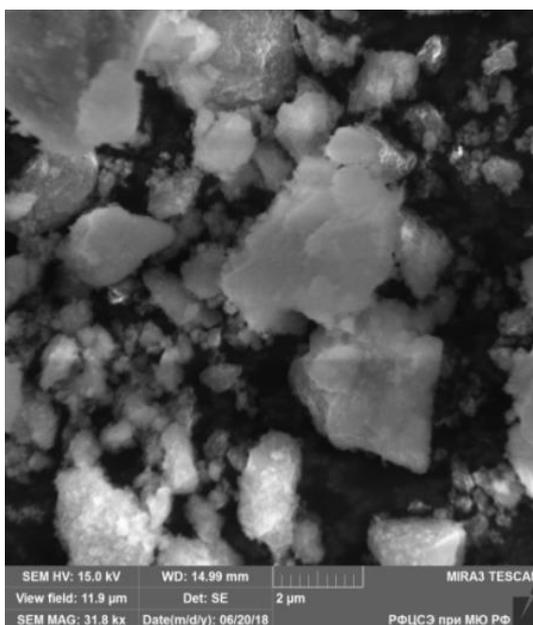


Рис. 2 Фотография микроструктуры полученного порошка

Результаты определения свойств керамики показаны на рисунке 3 (а, б).

По полученным данным можно сделать вывод о том, что оптимальная концентрация фторида лития, при которой достигнуто максимальное уплотнение (открытая пористость составляет 4,9 %, средняя плотность – 3,32 г/см³) составляет 2,5 мас. %. Подобный характер кривых изменения пористости и плотности можно объяснить тем, что при содержании LiF менее 2,5 мас. % не происходит значительного уплотнения на стадии припекания, и на конечной стадии спекания оставшиеся поры не залечиваются.

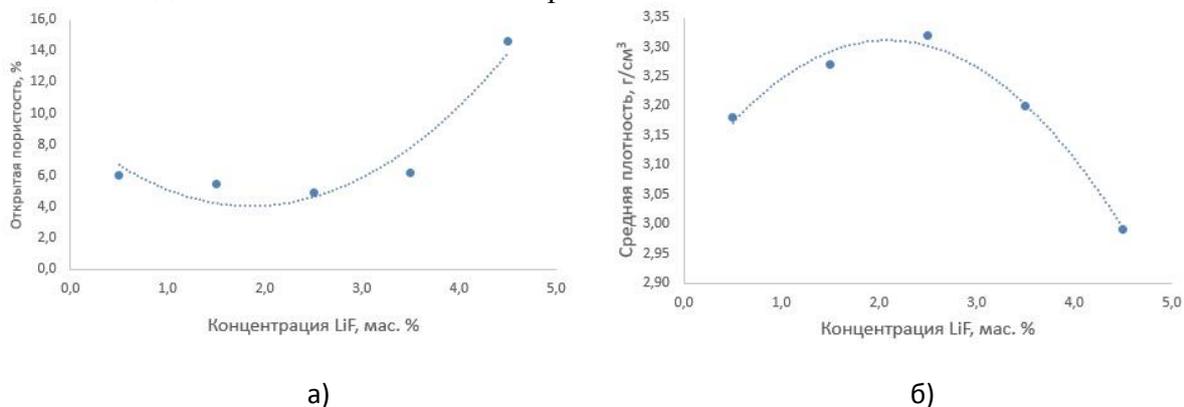


Рис. 3 Влияние концентрации добавки LiF на свойства керамики из АМШ, температура обжига 1700 °С

Введение добавки свыше 2,5 мас. % способствует образованию расплава в большом количестве. В результате расплав при испарении оставляет большое количество пор, и материал не спекается до плотного состояния.

На рисунке 3 представлена микроструктура образца, содержащего 2,5 мас. % LiF.

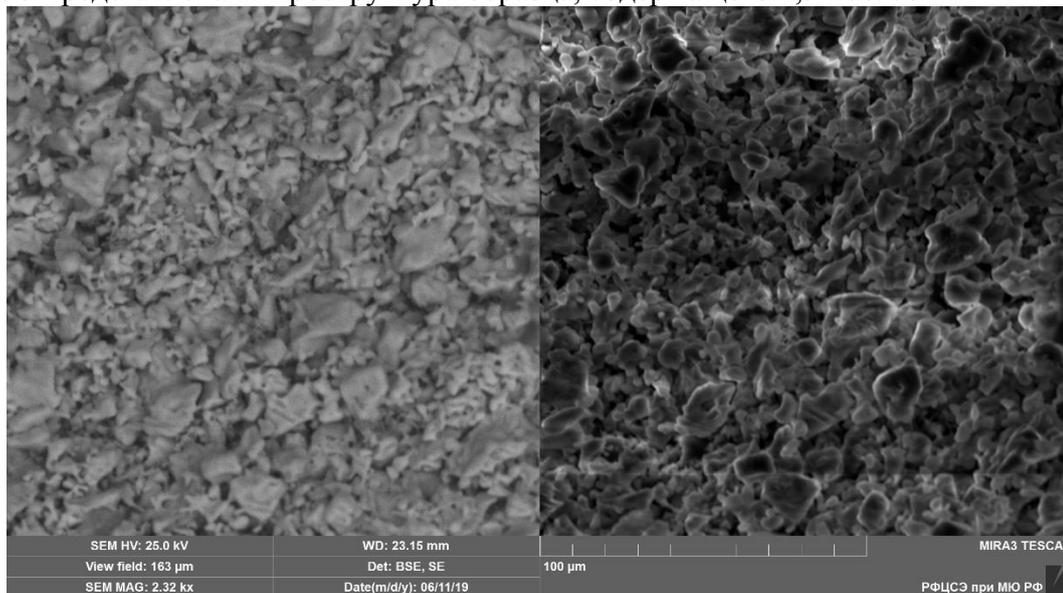


Рис. 3 Фотография микроструктуры образца керамики из АМШ, содержащего 2,5 мас. % LiF, обожженного при 1700 °С

После спекания материал образован зернами со структурой, близкой к кубической, размером до 5 мкм. Материал неплотносспекшийся, на фотографии СЭМ заметно присутствие пор, что может отрицательно сказываться на прозрачности изделия.

Полученные образцы обладают высокими значениями открытой пористости, что не позволяет достигать прозрачности изделия. В дальнейшем целесообразным является регулирование параметров синтеза порошка-прекурсора шпинели, а также изменение концентрации спекающей добавки.

Выводы

Таким образом, можно сказать, что метод гетерофазного совместного осаждения перспективен для получения дисперсного порошка алюмомагниево-шпинели, пригодного для создания прозрачной керамики.

Изучено влияние испаряющейся добавки фторида лития на свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели. Определена оптимальная концентрация испаряющейся добавки фторида лития при температуре обжига 1700 °С без приложения давления с выдержкой 3 ч – 2,5 мас. %. Однако, полученная керамика обладает высоким значением открытой пористости (4,9 %) и низким значением средней плотности (3,32 г/см³) для создания прозрачной керамики, целесообразным является рассмотрение различных режимов термообработки материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00507.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Suárez M., Fernández-Camacho A., Torrecillas R., Menéndez J. L. Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials // *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*. 2012. P. 527-552.
2. Павлюкова Л.Т., Лукин Е.С., Попова Н.А. Прозрачная керамика из алюмомагнелиальной шпинели // *Тезисы докладов «VII конкурс проектов молодых ученых»*. 2013. с. 28-29.
3. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика // *М.: Энергия*. 1980. С. 97.
4. Бхатнагара А. Легкие баллистические материалы. М.: «Техносфера». 2011. 392 с.

5. Ковтуненко П.В. Влияние γ -нестехиометрии на обращение шпинели. // Стекло и керамика. 1997. №8. С. 12 – 17.
6. Panda P. C., Raj R. Kinetics of Precipitation of α -Al₂O₃ in Polycrystalline Supersaturated MgO 2Al₂O₃ Spinel Solid Solution // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69. - №5. – P. 365-373.
7. Hana D., Zhanga J., Liud P., Lia G., Ane L., Wanga S. Preparation of high-quality transparent Al-rich spinel ceramics by reactive sintering // Ceramics International. 2018. Vol. 44. №3. P. 3189-3194.
8. Esposito L., Piancastellia A., Martelli S. Production and characterization of transparent MgAl₂O₄ prepared by hot pressing // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – P. 1-11.
9. M. Rubat du Merac. Transparent Spinel: Impurities and LiF Addition Affecting Sintering Behavior and Optical Properties. - Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, and the Technical University Darmstadt, Darmstadt, Germany, to be submitted December. – 2012.
10. Johnson W. C., Stein D. F., Rice R. W. Analysis of Grain-Boundary Impurities and Fluoride Additives in Hot-Pressed Oxides by Auger Electron Spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. – 1974. - Vol.57. – P. 342-344.
11. Reimanis I. E., Kleebe H.-J. Reactions in the sintering of MgAl₂O₄ spinel doped with LiF // Int J Mater Res. – 2007. - Vol.98. – P. 1273-1278.
12. Esposito L., Piancastelli A., Miceli P., Martelli S. A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel (MgAl₂O₄) by hot pressing. // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. - Vol.35. – P. 651-661.
13. Mazzonia A.D., Sainzb M.A., Caballerob A., Aglietti E.F. Formation and sintering of spinels (MgAl₂O₄) in reducing atmospheres // Materials Chemistry and Physics. — 2002. Vol. 78. – P. 30-37.

**ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА HfB₂-SiC-C ОТ СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА
DEPENDENCE OF HfB₂-SiC-C ULTRAHIGH-TEMPERATURE CERAMIC MATERIALS
ELECTRICAL CONDUCTIVITY ON A GRAPHENE CONTENT**

Симоненко Т.Л., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Губин С.П., Севастьянов В.Г.,
Кузнецов Н.Т.

Simonenko T.L., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gubin S.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.
*Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
ep_simonenko@mail.ru*

Модифицирование ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС) состава MB₂-SiC (M-Zr, Hf) наноразмерными формами углерода позволяет в некоторых пределах повысить их теплопроводность, электропроводность и улучшить трещиностойкость [1-2], что является важной и актуальной задачей. В рамках исследования разработан новый метод введения графена в состав УНТС в результате контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана в растворе фенолформальдегидной смолы (источник углерода) в присутствии диспергированных порошков диборида гафния и оксида графена с последующими стадиями сушки, карбонизации и реакционного спекания (горячее прессование, 1800°C, 30 мин, 30 МПа, Ar) полученного композиционного порошка HfB₂-(SiO₂-C)-GO. Электрофизические свойства полученных керамических материалов изучены с помощью метода импедансной спектроскопии: получены и интерпретированы частотные зависимости импеданса в зависимости от химического состава, разделены вклады объёмной и зернограничной составляющих проводимости в общую. Показано, что наибольшей величиной электропроводности ($\sigma_{300K} = 45.21$ См/см) характеризуются образцы, содержащие 1-2% графена, что практически в 2 раза превышает значение, полученное для немодифицированного материала HfB₂-30об.%SiC.

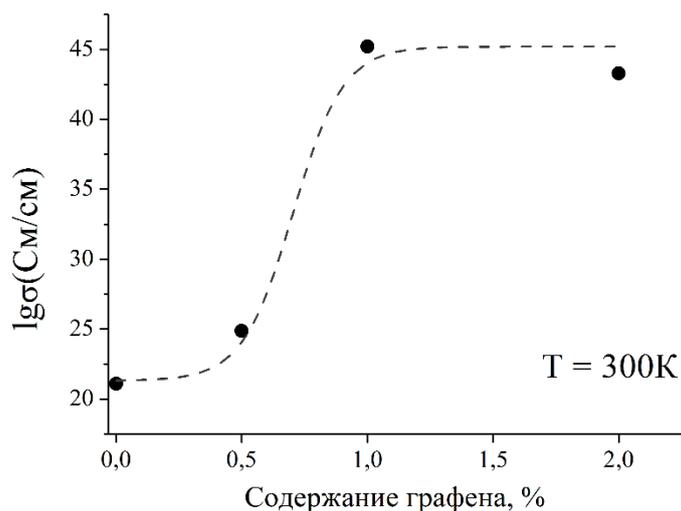


Рис.1 Зависимость электропроводности материалов $(\text{HfB}_2\text{-}30\text{об.}\%\text{SiC})\text{-}x\text{C}$, где $x=0, 0.5, 1$ и 2 об. % графена

Работа выполнена при поддержке гранта Президента России МД-5535.2018.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem., 2018, Vol. 63. № 14. P. 1772–1795. doi 10.1134/S003602361814005X
2. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., et al. // Russ. J. Inorg. Chem., 2013, Vol. 58. № 14. P. 1669–1693. doi 10.1134/S0036023613140039

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ АТМОСФЕРЫ НА ОКИСЛЕНИЕ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ THE EFFECT OF HUMIDITY OF ATMOSPHERE ON OXIDATION OF ULTRA-HIGH TEMPERATURE CERAMIC MATERIALS $\text{HfB}_2\text{-SiC}$

Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Simonenko E.P., Simonenko N.P., Mokrushin A.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.

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

Керамические материалы на основе диборидов циркония или гафния, модифицированные карбидом кремния, признаны чрезвычайно перспективными для применения в составе термонагруженных деталей, подвергающихся воздействию высокоскоростных потоков воздуха [1-4]. Для описанных возможных условий применения характерен разогрев поверхности до температур выше 2000-2500°C, поэтому окислительная стойкость ультравысокотемпературных керамических материалов (УНТС) состава $\text{ZrB}_2/\text{HfB}_2\text{-SiC}$, в том числе в реакциях с атомарным кислородом, является одним из их важнейших свойств.

Ранее [5-8] нами предложен новый способ получения данных керамических материалов, в результате которого карбид кремния в составе УНТС является нанокристаллическим. Показано [6-8], что полученные данным методом керамические материалы выдерживают не только окисление током воздуха при температурах 20-1400°C (в режиме термического анализа), но и успешно справляются с длительным (до 40 мин) воздействием потока диссоциированного воздуха (температура поверхности достигает ~2600-2750°C) при их испытании в высокочастотном индукционном плазмотроне.

Поскольку ультравысокотемпературные керамические материалы на основе $\text{ZrB}_2(\text{HfB}_2)\text{-SiC}$ позиционируются как перспективные не только для изготовления острых кромок гиперзвуковых летательных аппаратов, но и для создания керамических элементов двигательных устройств, изучено их поведение при нагреве до 1400°C в токе как сухого, так и

влажного воздуха (~3 об. % воды, т.е. 100%-я влажность при температуре 23°C). Для этого из керамических материалов состава $\text{HfB}_2\text{-}30\text{об.}\%\text{SiC}$, изготовленных по методике [5] путем горячего прессования композиционного порошка $\text{HfB}_2\text{-(SiO}_2\text{-C)}$ при температуре 1800°C, вырезались 2 цилиндрических образца диаметром 4.5 мм и толщиной 1.5 мм, пригодные для нагрева в токе воздуха в режиме термического анализа.

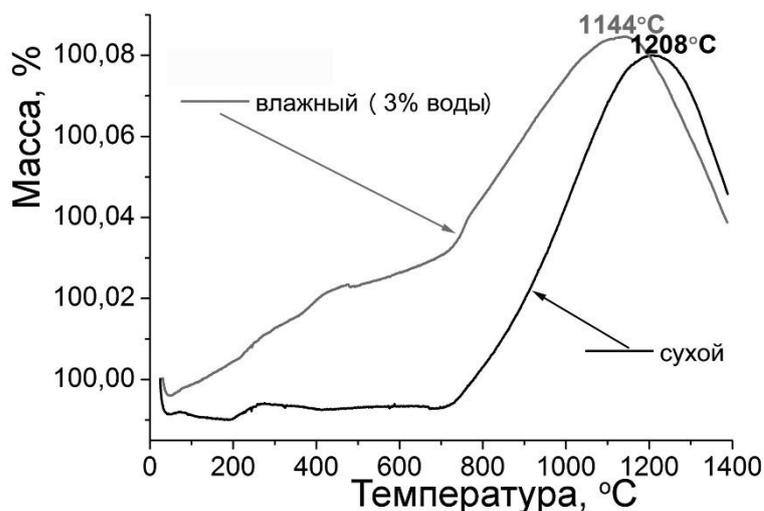


Рис.1 Кривые ТГА при нагреве керамического материала $\text{HfB}_2\text{-}30\text{об.}\%\text{SiC}$ в токе сухого (черная) и влажного (красная) воздуха; содержание воды – 3 об. %

Совмещенный ДТА/ДСК/ТГА-анализатор SDT Q-600 оснащался системой газоподдачи, позволяющей изменять содержание в газовой фазе как кислорода, так и воды.

Установлено, что несмотря на присутствие воды в газовой фазе процесс окисления УНТС происходит аналогично таковому в сухом воздухе: прирост массы образца в результате окисления практически не изменился, но наблюдается небольшое смещение (на 50-70°C) максимума на кривой ТГА в область низких температур – рис. 1.

РФА поверхности образцов после окисления показал, что состав кристаллических продуктов окисления несколько различается: в результате присутствия влаги в воздухе помимо фазы моноклинного оксида гафния на рентгенограммах присутствуют малоинтенсивные рефлексы фазы гафнона HfSiO_4 (~4 %).

Анализ микроструктуры поверхности образцов $\text{HfB}_2\text{-}30\text{об.}\%\text{SiC}$ после их окисления (РЭМ – рис.2) свидетельствует о том, что в случае повышенной влажности воздуха количество боросиликатного стекла, образовавшегося при окислении диборида гафния и карбида кремния, существенно меньше, чем это отмечается при окислении сухим воздухом (рис.3). Это подтверждается также данными энергодисперсионного анализа: для образца, подвергнутого окислению в токе влажного воздуха, соотношение $n(\text{Si}):n(\text{Hf})=1.8:1$, а для окисленного в сухом воздухе – 2.5:1.

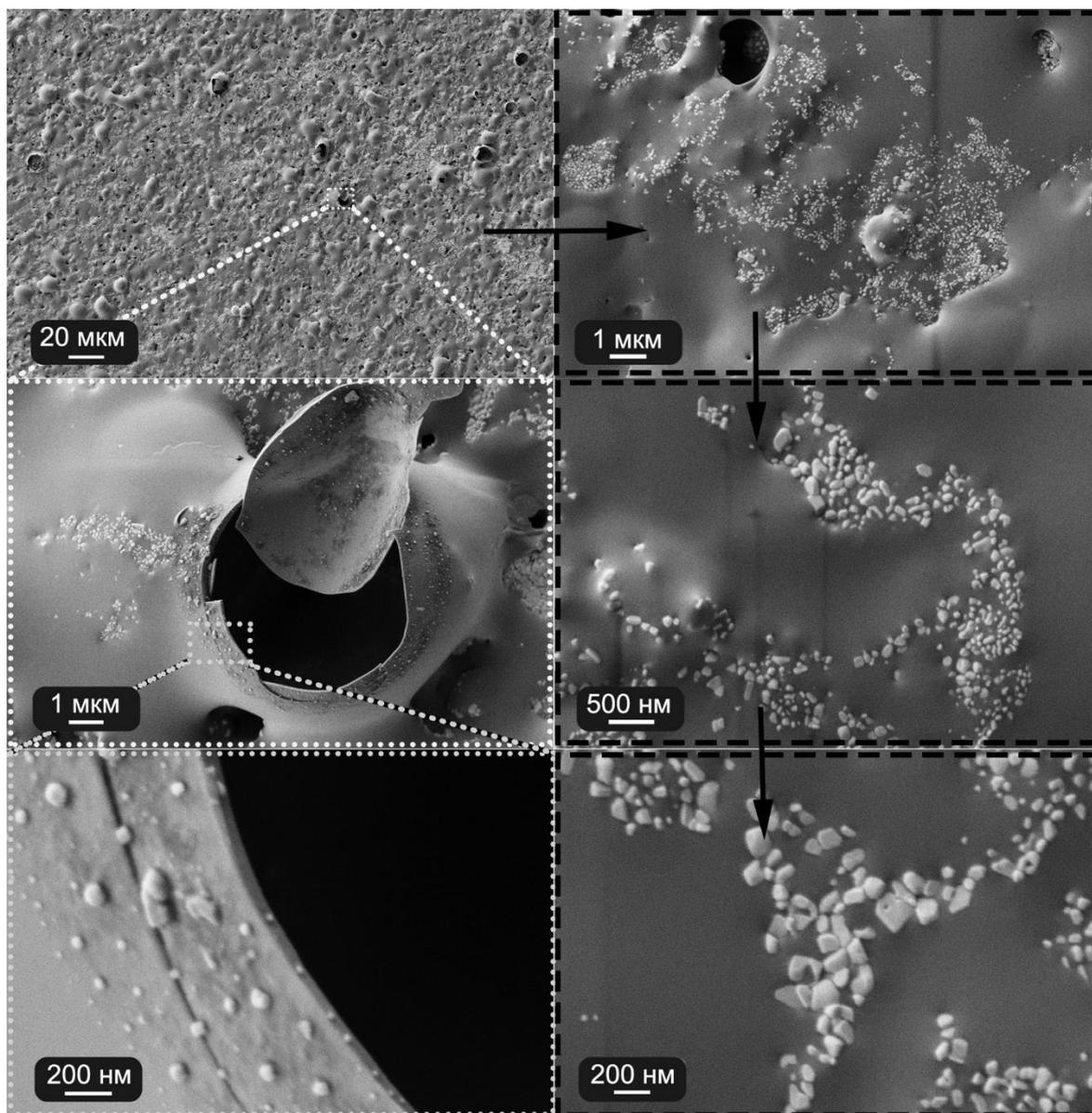


Рис.2 Микроструктура окисленной поверхности образцов керамического материала $HfB_2-30об.\%SiC$ после нагрева в токе влажного воздуха

При этом на поверхности окисленного во влажном воздухе образца значительно больше выходов фазы тугоплавкого диоксида гафния и лопнувших тонкостенных пузырьков стекла, образовавшихся при испарении преимущественно B_2O_3 . Помимо лопнувших пузырьков диаметра $\sim 5-10$ мкм для окисленной в присутствии влаги поверхности характерно наличие мелких ($0.5-2$ мкм) пор округлой формы, которые абсолютно не характерны для поверхности образца, окисленного в сухом воздухе – рис.3. В последнем случае поры наблюдаются лишь внутри больших (диаметром $\sim 20-50$ мкм) лопнувших пузырьков, обедненных оксидами бора и кремния.

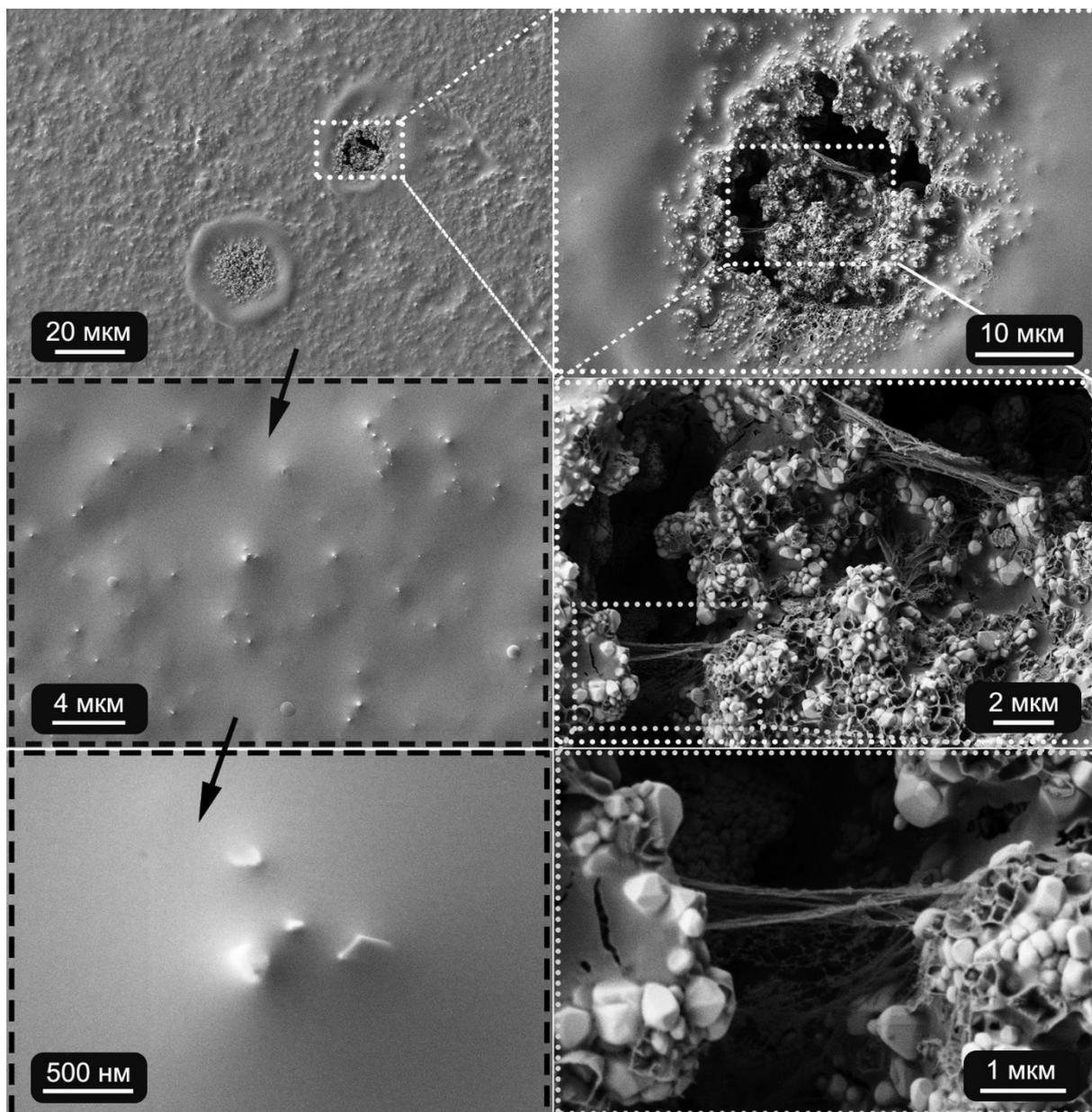


Рис.3 Микроструктура окисленной поверхности образцов керамического материала HfB_2 -30об.%SiC после нагрева в токе сухого воздуха

Необходимо также отметить, что в случае окисления во влажном воздухе в приповерхностной области отсутствуют волокнистые образования (вероятно, монооксид кремния), которые обычно формируются при окислении образцов HfB_2 -SiC в токе сухого воздуха при относительно невысоких температурах (~1300-1500°C, рис.3). Этот факт может говорить о существенной интенсификации протомтируемого молекулами воды процесса поверхностного окисления до SiO_2 монооксида кремния, образовавшегося под слоем жидкого стекла при активном окислении карбида кремния по реакции (1).



В целом, можно сказать, что присутствие влаги в потоке воздуха значительно влияет на процесс окисления – снижается температура начала прироста массы и температура уноса перешедшего в газовую фазу оксида бора (борной кислоты), изменяется элементный и фазовый состав, а также микроструктура внешнего окисленного слоя. Выполненные эксперименты показали, что изготовленные УНТС, тем не менее, являются достаточно устойчивыми к такому воздействию при температурах до 1400°C.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-20181).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T.,

- Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, Vol. 58. № 14. P. 1669–1693. doi 10.1134/S0036023613140039
2. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., ZrB₂/HfB₂-SiC ultra-high-temperature ceramic materials modified by carbon components: the review // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63. № 14. P. 1772–1795. doi 10.1134/S003602361814005X
 3. Silvestroni L., Kleebe H.-J., Fahrenholtz W.G., Watts J., Super-strong materials for temperatures exceeding 2000 °C // Scientific Reports, 2017, Vol. 7. Article № 40730. doi: 10.1038/srep40730.
 4. Savino R., Criscuolo L., Di Martino G.D., Mungiguerra S., Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications // Journal of the European Ceramic Society, 2018, Vol. 38. № 8. P. 2937-2953. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043.
 5. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K., Gridasova E.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Production of HfB₂-SiC (10–65 vol % SiC) ultra-high-temperature ceramics by hot pressing of HfB₂-(SiO₂-C) composite powder synthesized by the sol-gel method // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63. № 1. P. 1–15. doi 10.1134/S0036023618010187.
 6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Papynov E.K., Shichalin O.O., Tal'skikh K.Yu., Gridasova E.A., Avramenko V.A., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Impact of a supersonic dissociated air flow on the surface of HfB₂-30 vol % SiC UHTC produced by the sol-gel method // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018. Vol. 63. № 11. P. 1484–1493. doi 10.1134/S0036023618110177.
 7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Impact of a subsonic dissociated air flow on the surface of HfB₂-30 vol % SiC UHTC produced by the sol-gel method // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2018, Vol. 63. № 10. P. 1345–1355. doi 10.1134/S0036023618100170.
 8. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T., Behavior of HfB₂-30 vol.% SiC UHTC obtained by sol-gel approach in the supersonic air flow // Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2019. In print. doi 10.1007/s10971-019-05029-9.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ УТОЛЩЕНИЯ В ЗОНЕ СКРУГЛЕННОГО УГЛА КОМПОЗИТНЫХ ДЕТАЛЕЙ, ФОРМУЕМЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ
REGULARITIES OF FORMATION EDUCATION IN THE AREA OF A ROUND CORNER OF COMPOSITE DETAILS FORMED BY VACUUM INFUSION METHOD**

Соколов В.В., Леванова М.Г., Е.В. Жукова, Антипов П.Ю., Голишев О.А., Долинский С.В.
Sokolov V.V., Levanova M.G., E.V. Zhukova, Antipov P.Yu., Golishev O.A., Dolinsky S.V.

АО «Кронштадт»

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение в самолетостроении, что объясняется уникальным сочетанием их свойств, таких как высокая прочность и низкая плотность. Одним из наиболее динамично развивающихся методов производства ПКМ является вакуумная инфузия. Вакуумная инфузия это процесс пропитки армирующих материалов связующим с помощью разряжения, возникающего из-за разницы давлений между окружающей средой и загерметизированной формой, находящейся под вакуумом.

Планер современного самолета, выполненный на основе полимерных композиционных материалов, состоит из множества отдельно формуемых деталей. Соединение этих деталей между собой производится различными способами. Существуют три основных вида соединений, применяемых в самолетостроении: клеевые, механические (болтовые, заклепочные и др.) и комбинированные клеемеханические [1]. Необходимость сборки планера из отдельных деталей обуславливает высокие требования к точности их размеров.

Композитные детали, характеризующиеся наличием сопряженных под прямым углом

плоскостных элементов, широко используются в авиационной технике. Достоверно установлено, что при формовании композитного изделия на оснастке негативного типа в области скругления угла детали формируется утолщение [2, 3] (рис. 1).

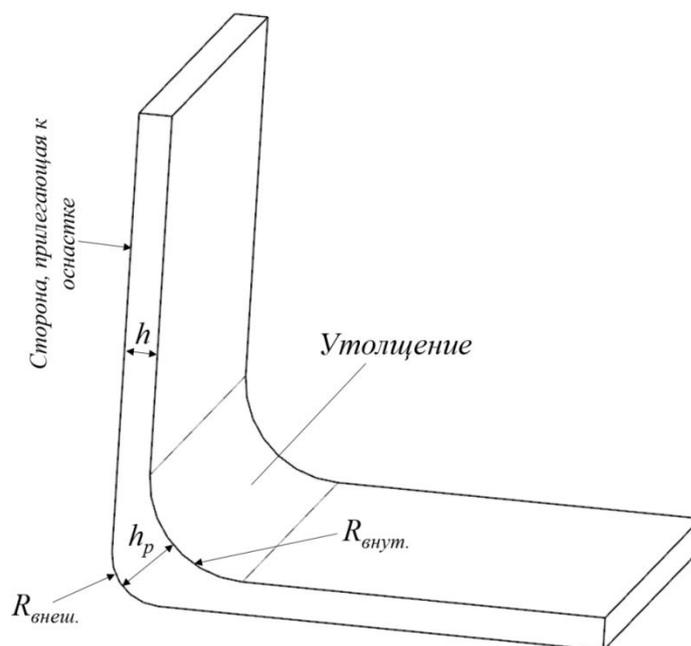


Рис. 1 Схема утолщения, образованного в зоне сопряжения плоскостных элементов детали, где h – толщина детали в области плоскостного элемента, h_p – толщина детали в радиусной зоне, $R_{внеш.}$ и $R_{внут.}$ – внешний и внутренний радиуса дуг скругления. Величину утолщения (h_y) можно рассчитать по следующей формуле:

$$h_y = h_p - h \quad (1)$$

Образование утолщения в области скругленного угла детали приводит к снижению ее геометрической точности, что создает трудности при сборке планера. Также оно способствует увеличению массы детали относительно расчетного значения. В связи с этим определение закономерностей формирования утолщения в зоне скругленного угла является важной задачей, решение которой позволит более точно прогнозировать массу и геометрию детали на стадии ее проектирования.

Целью работы являлось установление закономерностей образования утолщения в зоне скругленного угла угле- и органопластиковых деталей, формируемых на оснастках негативного типа, а также оценка влияния утолщения на весовые характеристики детали.

Для исследования механизма формирования утолщений в зоне скругленного угла, методом вакуумной инфузии были изготовлены композитные образцы в виде:

- «коробов» с основанием 260×260 мм, высотой стенки 50 мм и толщиной стенки 1,25 мм;
- «уголков» с толщиной стенки 1,25 мм.

Формование образцов осуществлялось на металлической оснастке негативного типа. В качестве материалов для их изготовления использовали равнопрочные ткани:

- на основе углеродного волокна Тенакс НТА40 саржевого 22502 переплетения;
- на основе арамидного волокна Русар-НТ полотняного переплетения.

В качестве связующего были выбраны эпоксидные смолы.

На рисунке 2 приведены микрофотографии радиусных зон углепластиковых уголков.

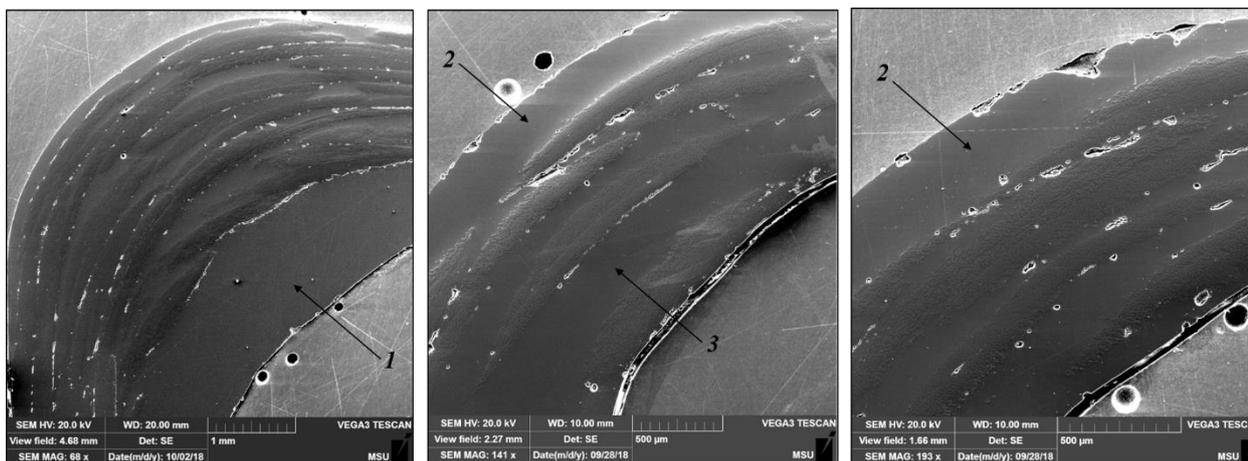


Рис. 2 - Микрофотографии радиусных зон углепластиковых уголков, в которых избыточное связующее находится со стороны $R_{внут.}$ (1), $R_{внеш.}$ (2), между слоями преформы (3).

Анализ фотографий показал, что утолщение в зоне скругленного угла формируется по причине избыточного содержания связующего, которое концентрируется со стороны внешнего или внутреннего радиусов скругления, а также может быть распределено между слоями преформы.

Сосредоточение избытка связующего со стороны внешнего радиуса скругления, а также между слоями преформы объясняется следующим: уложенная в радиусной зоне под действием внешней изгибающей силы ткань стремится к восстановлению первоначальной формы и при недостаточном усилии прижатия не касается поверхности оснастки. По той же причине может отсутствовать контакт между слоями преформы, уложенными в зоне скругленного угла. В связи с этим при вакуумировании давление уплотнения в данной области меньше чем на плоскостные элементы (стенки) будущей детали, где площадь поверхности оснастки совпадает с площадью уложенного тканого материала и вакуумного пакета. Это, наряду с тангенциальным сопротивлением, возникающим в области плоскостных элементов между слоями ткани, а также трением между преформой и поверхностью матрицы, препятствует уплотнению преформы в радиусной зоне. В результате зазоры между прилегающим к матрице слоем ткани и самой матрицей, а также между слоями пакета в процессе пропитки заполняются связующим.

Концентрация излишков связующего в области внутреннего радиуса скругления является свидетельством отсутствия контакта между вспомогательными материалами (разделительной пленкой, распределительной сеткой, вакуумным пакетом) и преформой.

На рисунке 3 представлена зависимость величины утолщения в зоне скругленного угла органопластиковых и углепластиковых образцов от их внешнего радиуса.

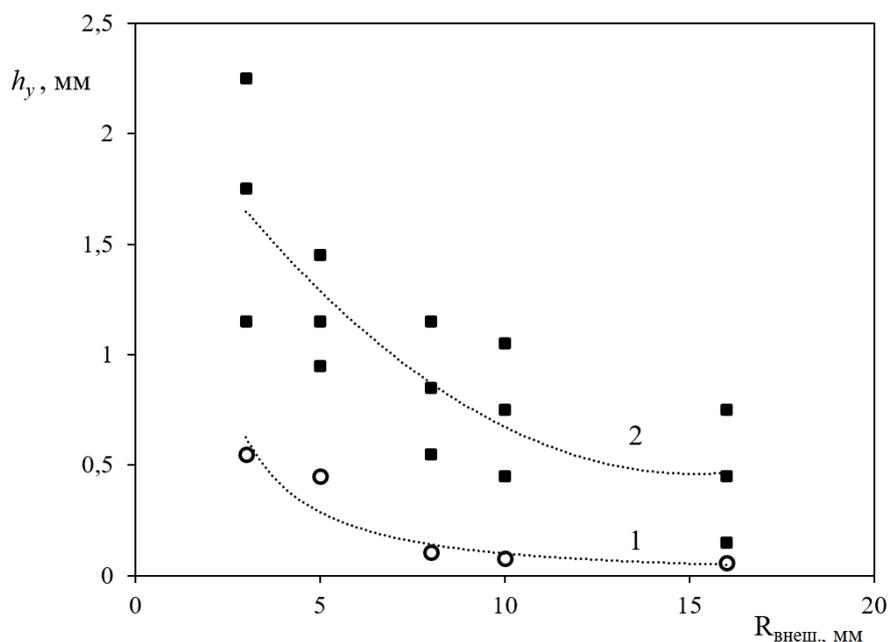


Рис. 3 Зависимость величины утолщения в зоне скругленного угла органопластиковых (1) и углеродпластиковых (2) образцов от их внешнего радиуса. Толщина образцов ~ 1,25 мм

Анализ рисунка 3 свидетельствует, что с ростом внешнего радиуса с 3 до 16 мм величина утолщения монотонно снижается. При одинаковом внешнем радиусе скругленного угла размер утолщения образцов на основе углеродных материалов в 3 – 9 раз выше чем у органопластиковых «уголков». Это, по-видимому, обусловлено тем, что жесткость арамидной ткани при изгибе ниже чем у углеткани.

Концентрация избытка связующего в зоне скругленного угла приводит к увеличению массы конструкции. Массу утолщения трудно прогнозировать и поэтому ее не учитывают при проектировании детали. Однако, основываясь на результатах анализа геометрии образцов со скругленным углом при условии большого объема выборки, можно приблизительно оценить вклад утолщения в общий вес деталей. На рисунке 4 показана зависимость массы утолщения, сформированного в радиусной зоне длиной 10 мм, от внешнего радиуса композитных деталей.

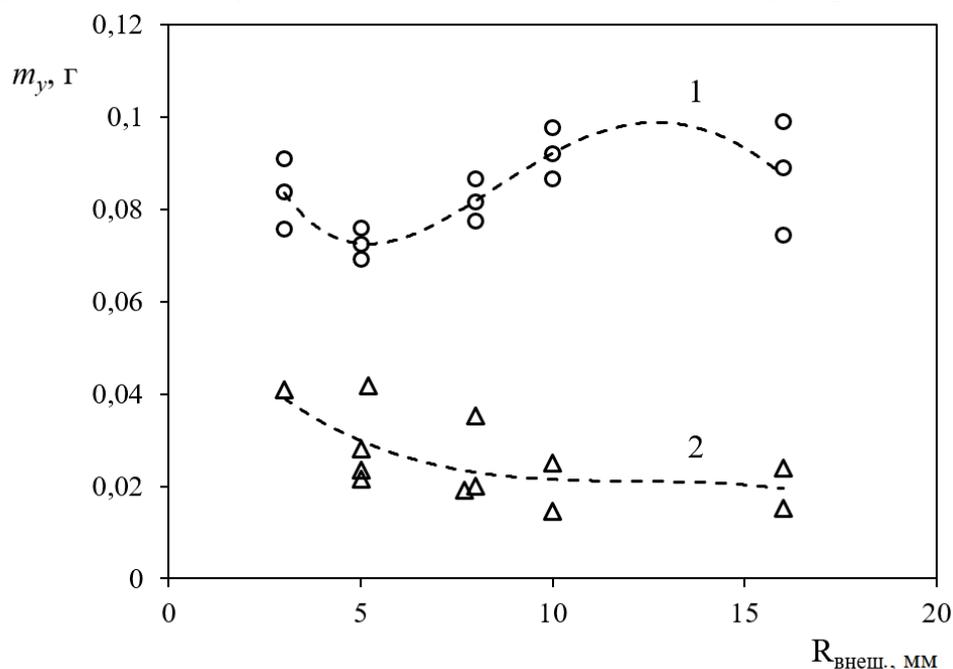


Рис. 4 Зависимость массы утолщения (m_y), сформированного в радиусной зоне длиной 10 мм, от внешнего радиуса углеродпластиковых (1) и органопластиковых (2) деталей

Из рисунка 4 видно, что масса утолщения длиной 10 мм при $R_{\text{внеш.}}$ от 3 до 16 мм находится в диапазоне:

- от 0,07 до 0,1 г у углепластиковых деталей;
- от 0,015 до 0,042 г у органопластиковых деталей.

Различие между массовыми характеристиками утолщений рассматриваемых образцов обусловлено меньшим h_y у органопластиковых «уголков» по сравнению с углепластиковыми при одинаковых значения $R_{\text{внеш.}}$.

Для оценки вклада утолщения в общий вес композитной детали рассмотрим углепластиковый и органопластиковый «короба» с внешними радиусами скругления 10 мм. Так как кривые 1, 2 (рис. 4) при увеличении внешнего радиуса изменяются в узком диапазоне значений масс то для оценки массы утолщения композитных «коробов» с внешним радиусом 10 мм использовали средние арифметические значения каждого из двух вышеуказанных интервалов, рассчитанные как полусумма верхней и нижней границ. То есть при проведении оценки привеса за m_y приняли:

- 0,085 г для углепластиковых деталей;
- 0,03 г для органопластиковых деталей.

Такой подход является справедливым и с точки зрения того, что разброс h_y при заданном значении $R_{\text{внеш.}}$ достаточно велик.

Анализ весовых характеристик изготовленных деталей показал, что масса утолщения составляет ~ 5 и 2 % от массы углепластикового и органопластикового «коробов» соответственно. Указанный привес является незначительным с точки зрения изготовления неотчетливых композитных изделий бытового назначения, однако для самолетных деталей, выполненных из углепластика, отклонение по массе на 5 % может привести к снижению летно-технических характеристик самолета, особенно при большой доле композиционных материалов в планере. Иначе обстоят дела с изделиями авиационного назначения на основе арамидных волокон. Так как конструкция самолетов не предполагает использования большого количества органопластиковых деталей, то массой утолщения, формирующегося в радиусной зоне, можно пренебречь и не учитывать ее при проектировании изделия.

Полученные результаты исследования показали, что для проектирования углепластиковых деталей авиационного назначения со скругленными углами необходимо обладать данными о массе утолщения, формирующегося в радиусной зоне.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Особенности сборки деталей из композиционных материалов в конструкциях летательных аппаратов / Ю.А. Васьков. – Самара: Изд-во Самар. гос. аэрокосм. ун-та, 2007. – 68 с.
2. James S. Lightfoot, Michael R. Wisnom, Kevin Potter. Defects in woven preforms: Formation mechanisms and the effects of laminate design and layup protocol // Composites: Part A. – 2013. – 51. – P. 99–107.
3. Ismet Baran, Kenan Cinar, Nuri Ersoy, Remko Akkerman, Jesper H. Hattel. A Review on the Mechanical Modeling of Composite Manufacturing Processes // Archives of Computational Methods in Engineering. – 2017. – V. 24. -2. P. 365–395.

ПРЕИМУЩЕСТВА ВОЛОЧЕНИЯ И ПРОКАТКИ МЕТАЛЛОВ С ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ THE BENEFITS OF DRAWING AND ROLLING OF METALS WITH PULSED CURRENT

Троицкий О.А., Сташенко В.И.
Troitsky O. A., Stashenko V. I.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН
Россия, 101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4
e-mail: vis20-11@rambler.ru*

При холодной обработке металлов давлением (ОМД) быстро повышается сопротивление

металла деформированию за счет упрочнения и возникновения нежелательных структурно-фазовых превращений, спровоцированных механическими перенапряжениями. В частности, в нержавеющей стали в процессе ОМД возникает мартенсит деформации. Поэтому практически после каждого перехода в процессе ОМД прокаткой, волочением и вытяжкой (а также штамповкой) приходится проводить дорогостоящие и энергоемкие операции промежуточных аустенизирующих отжигов в защитной атмосфере, либо в вакууме.

Детали и заготовки, прошедшие обычную ОМД характеризуются, как правило, небольшой величиной циклической долговечности и не обладают достаточным ресурсом остаточной пластичности поскольку имеют внутреннюю микроскопическую дефектность. При горячей ОМД происходит окисление и потери металла на окислы, а также его растрескивание. Проводимые промежуточные отжиги не только энергозатратны, но и разрывают процесс производства на части несоизмеримые по времени.

Указанные недостатки существующих способов ОМД приводят к большим энергозатратам, ухудшают качество получаемой продукции, приводят к быстрому износу инструмента, создают экологически неблагоприятные условия в цехах производства особенно на среднем металлургическом переделе, что в итоге ведет к удорожанию получаемой продукции, делает ее менее конкурентноспособной.

Вместе с тем большие возможности для решения дает переход в ОМД в область более высокой пластичности при применении электрического тока. Так, индукционный бесконтактный нагрев целесообразно применять для заготовок большого сечения и операций, требующих нагрев не ниже 600°C [1]. Местный электроконтактный нагрев (ЭКН) выгоден для заготовок сечением менее 300 мм^2 [2,3]. По экономическим показателям удельный расход электроэнергии при ЭКН на 35% ниже, чем при нагреве ТВЧ [4,5]. Для изделия диаметром до 8 мм при ЭКН до 700°C мощность установки составляет 190 кВА [6].

Импульсный ток высокой плотности (ИТВП) безопасного напряжения позволяет существенно снизить сопротивление металла деформированию и повысить пластичность металла. В силу кратковременности действия импульсов тока длительностью 150-200 мкс даже при больших амплитудных значениях тока, достигающих в отдельных случаях ($10^5\div 10^6\text{ А/см}^2$) с частотой следования до сотен Гц, не сопровождается большим нагревом заготовок. Сопутствующий нагрев заготовок, как правило, не превышает $100\text{-}200^{\circ}\text{C}$ [7].

Применение импульсного тока во время ОМД дает следующие результаты: сопротивление металла деформированию снижается на 25–30%; увеличивается пластичность металла во время обработки; повышается степень совершенства аксиальной текстуры проволоки при волочении, ее электрическое сопротивление снижается на 15–20%, улучшается структура и фазовый состав материала проволоки; при прокатке, волочении и вытяжке нержавеющей сталей практически полностью подавляется аустенитно-мартенситное фазовое $\gamma\text{-}\alpha$ -превращение, что делает ненужными операции дорогостоящих и энергоемких аустенизирующих отжигов заготовок; уменьшается вероятность хрупкого разрушения материала заготовки во время обработки.

Технологии электропластической прокатки (ЭПП) или волочения (ЭПВ), основаны на подаче постоянного или импульсного тока непосредственно в зону деформации (ЗД) заготовки с помощью вращающихся или скользящих контактов. Узел ЭПВ помещают обычно в ванну с проточной эмульсией, что гарантирует отсутствие значительного теплового проволочия. Как показано на рис.1, можно осуществлять четыре схемы, позволяющие проводить волочение с предварительным подогревом током или без него, а также влияние на процесс волочения электродинамических сил импульсного тока (пинч-эффекта) непосредственно в ЗД или за ним. В последнем двух случаях в ЗД создаются упругих механических колебаний по типу ультразвуковых, что дополнительно к действию «электронного ветра» стимулирует пластическую деформацию металла.

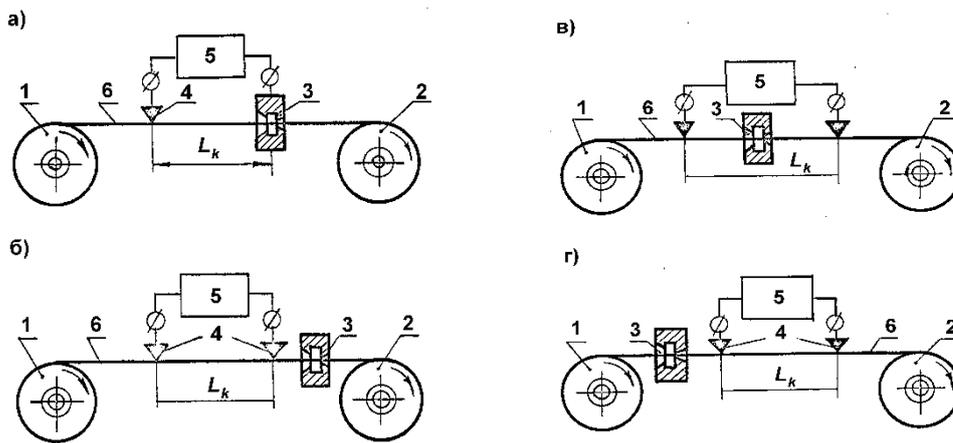


Рис.1 Способы электропластического волочения металла

Схемы подведения тока к движущейся проволочке во время волочения: 1 –даточная катушка; 2 –приемная катушка; 3 –волока; 4 –скользящие контакты; 5 –источник тока; 6 – проволока. l_k –участок действия тока

В случае электропластической прокатки возможны три схемы подведения тока в ЗД. При первом способе (рис. 2) от одного рабочего вала к другому через движущуюся заготовку направление вектора плотности тока J_m и силы «электронного ветра» F_e совпадают с направлением механической силы F_d , сжимающей металл заготовки во время прокатки. При указанном способе ЭПП существуют ограничения на толщину заготовки - не более 0,5 – 1,0 мм в зависимости от плотности тока J_m , поскольку при $J_m = 10^4 - 10^5$ А/см² дрейфовая скорость электронов (скорость «электронного ветра») не превышает значений $V_{др} = 0,1 - 0,3$ м/с и за времени нахождения участка заготовки под током между валами $t = 0,005 - 0,006$ сек (на современных станах) материал прорабатывается током на глубину $b = V_{др} t = 1,0$ мм.

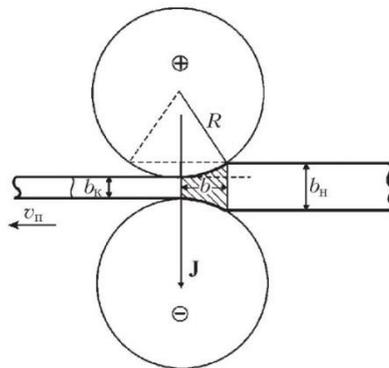


Рис.2 Первый способ подведения тока от вала к валу: v_n - скорость прокатки; b_n, b_k - начальная и конечная толщина полосы; J - вектор плотности тока; R - радиус деформирующего вала; B -ширина зоны деформации

При реализации второго способа ЭПП с подведением тока передними скользящими контактами, изолированными от станка и через станок, минимизируется участок заготовки, находящегося под током. Этот способ позволяет также осуществлять дозированную тепловую подготовку заготовки, объединяя в себе электроконтактный нагрев (ЭКН) и ЭПП. В результате получается максимальное снижение сопротивления деформированию на 30-35%. Недостатком способа является то, что линии тока вектора плотности тока J_m не совпадают с направлением пластического течения материала между валами.

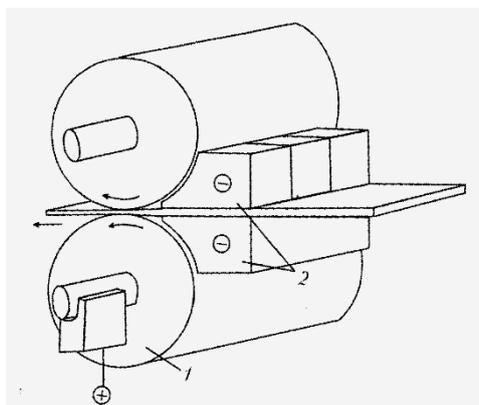


Рис.3 Второй комбинированный способ ЭПП

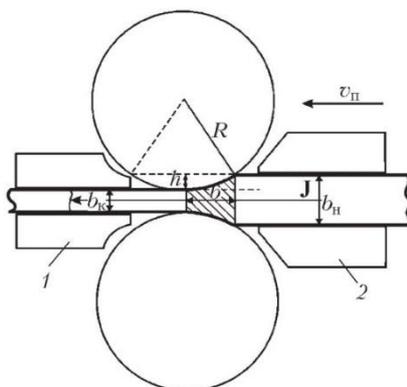


Рис. 4 Третий способ подведения тока двумя скользящими контактами до и после ЗД. 1 и 2 скользящие контакты

Для практического использования ЭПП можно рекомендовать третий способ ЭПП, показанный на рис.3. При его реализации ток подводится двумя скользящими контактами (или двумя контактами качения, что предпочтительно) до и после зоны деформации заготовки между валами. При этом неполная величина ЭПЭ из-за расширения зоны действия тока компенсируется простотой подведения тока в зону деформации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Головин Г.Ф., Зимин Н.В. Технология термической обработки металлов с применением индукционного нагрева. М.: Машиностроение. 1979. 119с.
2. Коврев Г.С. Электроконтактный нагрев при обработке цветных металлов. М.: Metallurgy. 1975. 306с.
3. Гриднев В.Н., Гаврилюк В.Г., Мешков Ю.Я. Прочность и пластичность холоднодеформируемой стали. Киев: Наукова думка. 1974. 231с.
4. Тюрин А.В., Дианов А.И. Электроконтактный нагрев стальных заготовок // Сталь, 1979, № 4, с.298-303.
5. Торчинский Е.М., Хасин Г.А., Чукина В.Г. Теплое волочение бунтовой стали // Сталь, 1979, № 11, с.1054-1057.
6. Романов Д.И. Электроконтактный нагрев металлов. М.: Машиностроение. 1965. 250с.
7. Троицкий О.А., Баранов Ю.В., Аврамов Ю.С., Шляпин А.Д. Физические основы и технологии обработки современных материалов (теория, технологии, структура и свойства). Изд-во АНО ИКИ (Москва – Ижевск) 2004, т.1 – 563 с.; т.2 – 467 с.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ, ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКИЕ КОМПОНЕНТЫ ДЛЯ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ HIGH-TEMPERATURE, OXIDIZING RESISTANT COMPONENTS FOR NEW STRUCTURAL MATERIALS

Стороженко П.А., Щербакова Г.И.

Россия, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНИИХТЭОС), galinanica@rambler.ru

Наиболее важным требованием к современным керамическим композиционным материалам является высокая окислительная стойкость при температуре ≥ 2000 °С.

Одним из направлений создания данного класса материалов является разработка керамокомпозитов, в которых в качестве матричного материала применяется сверхвысокотемпературная керамика (ultra high temperature ceramics) на основе диборидов, карбидов, оксидов тугоплавких металлов (Zr, Hf, Ta) и карбида кремния.

Дибориды циркония и гафния, входящие в группу ультравысокотемпературных керамических материалов обладают относительно высокой теплопроводностью и стойкостью к высокотемпературному окислению (Рис.1).

Керамика	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Окислительная стойкость
Карбид гафния HfC	3890	-
Карбид тантала TaC	3850	-
Карбид циркония ZrC	3520	-
Оксид гафния HfO ₂	2900	+
Оксид магния MgO	2798	+
Оксид циркония ZrO ₂	2770	+
Карбид кремния SiC	2500	-
Циркон ZrO-SiO ₂	2495	+
Оксид иттрия Y ₂ O ₃	2430	+
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	2050	+
Борид тантала TaB ₂	3100	+
Борид гафния HfB ₂	3250	+
Борид циркония ZrB ₂	3040	+

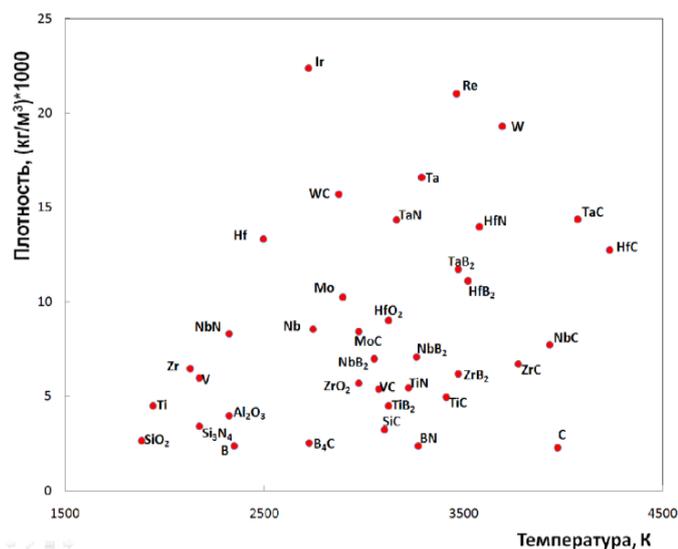
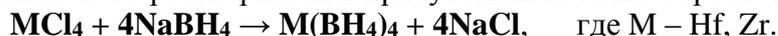
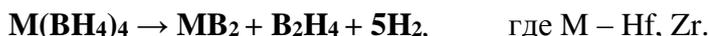


Рис.1 Температура плавления и окислительная стойкость диборидов, карбидов и оксидов металлов

В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» разработан пожаро- и взрывобезопасный способ получения боргидридов гафния и циркония (HfB₂, ZrB₂) с высоким выходом целевых продуктов – взаимодействием твердого тетрахлорида гафния или циркония с твердым боргидридом натрия в инертной атмосфере при перемешивании в планетарной мельнице в среде инертного органического растворителя в присутствии катализатора метатезиса:



Кроме того, в ГНИИХТЭОС разработан способ получения покрытий из диборидов циркония, гафния и титана методом химического газофазного разложения (CVD) паров боргидридов циркония, гафния и титана в зоне нагретых до 250 °С образцов из УУКМ в слабом токе инертного газа по схеме:



Ниже представлены барьерные покрытия ZrB₂ и HfB₂ на поверхности и в объеме образцов пористых углерод-углеродных композиционных материалов элементный анализ и морфология поверхности полученные методом электронной микроскопии (Рис.2).

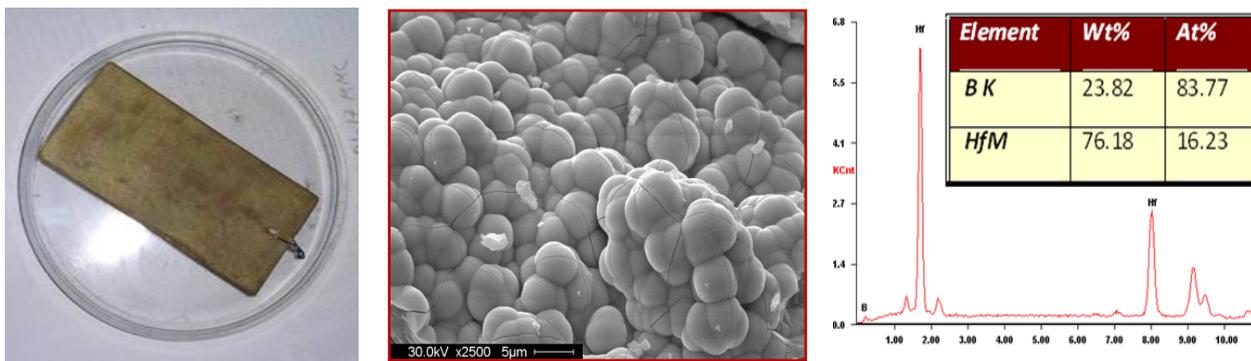


Рис.2 Образец УККМ, морфология поверхности и элементный анализ

Бескислородные керамические композиционные материалы типа C/SiCf и SiC/SiCf на основе керамообразующих поликарбосиланов (ПКС) являются приоритетными для наукоемких отраслей техники.

Однако такая керамика имеет относительно низкую рабочую температуру ($\approx 1300^\circ\text{C}$) в окислительной атмосфере, что значительно ограничивает область применения материала.

Поэтому, с целью создания ПКС, предназначенных для высокотемпературных композиционных материалов, предложено проводить их модифицирование введением в поликарбосилановую матрицу соединений тугоплавких металлов [1].

В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» проводятся работы по получению бескислородных предкерамических кремнийорганических олигомеров, содержащих наночастицы соединений тугоплавких металлов – нанометаллокарбосиланов. Тугоплавкий металл в форме наночастиц гомогенно распределяется в олигомере, а затем и в керамической матрице, образуя наночастицы карбидов, силицидов или нитридов. Не нарушая монофазность керамики, эти частицы стабилизируют ее ультратонкую высокопрочную структуру, механизм стабилизации которой связан со способностью наночастиц, при повышении температуры, замедлять рост кристаллитов и поглощать кислород [2].

Например пиролиз наноцирконийкарбосиланов в атмосфере азота - нагрев в течение 20 часов до 1000°C , а затем в течение 8 часов до 1600°C , по данным РФА, приводит к образованию в качестве основных фаз – карбида кремния $\beta\text{-SiC}$ и карбонитрида циркония Zr_2NC , а в качестве дополнительных фаз политипов SiC и силицидов циркония [3].

Изучение термохимической трансформации наногафнийкарбосиланов при 1500°C в разных средах: азоте, аргоне, воздухе и вакууме показало, что образующаяся керамика отличается не только по химическому составу, но и по морфологии поверхности (Рис.3).

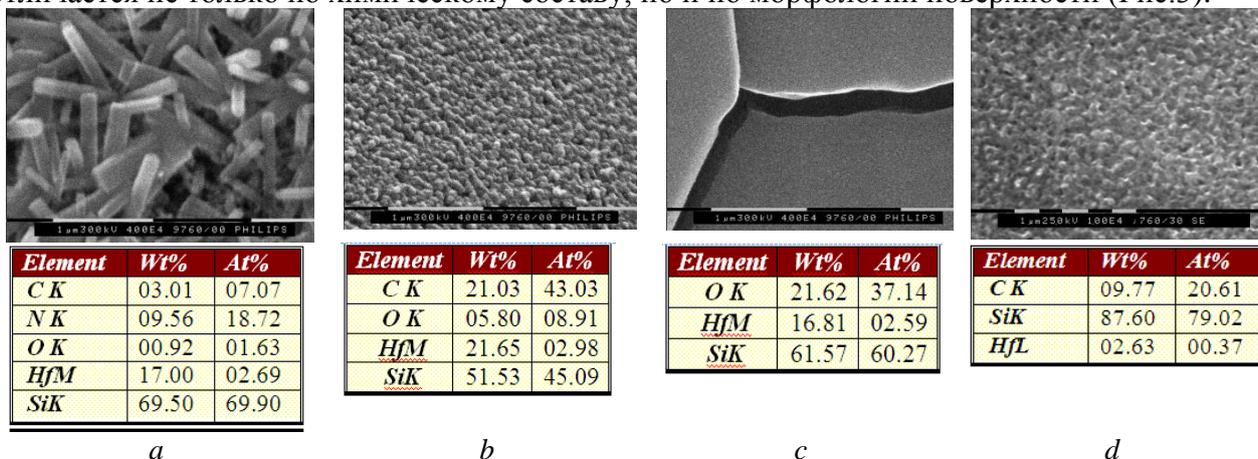


Рис.3 Морфология поверхности и химический состав образцов керамики после пиролиза наногафнийкарбосиланов: а – в азоте; б – в аргоне; с – в воздухе; д – в вакууме

По данным РФА установлено, что фазовый состав образцов керамики (в соответствии с базой порошковых дифракционных данных PDF-2, номер PDF: 26-1079; 29-1131; 39-1491; 8-342; 42-1401; 43-1017) после пиролиза наногафнийкарбосилана при 1500°C следующий: в

атмосфере азота – карбид гафния HfC - 3.05 об.%, карбид кремния SiC - 95.18 об.%, диоксид гафния HfO₂ (cubic) - 1.37 об.% и углерод C - 0.4 об.%; в аргоне – карбид гафния HfC - 4.23 об.%, карбид кремния SiC - 94.96 об.%, диоксид гафния HfO₂ (cubic) - 0.47 об.%, HfO₂ (monoclinic) - 0.03 об.% и углерод C - 0.31 об.%; в атмосфере воздуха наблюдаются фазы карбидов гафния и кремния, а также SiO₂ и углерода, содержание последних составляет 0.3-0.4 об.%; в вакууме – карбид гафния HfC и карбид кремния β-SiC.[4].

Показано, что синтезированные нанометаллокарбосиланы обладают волокнообразующими свойствами. Из них были получены полимерные волокна, отверждение (в окислительной атмосфере) и пиролиз (1100 °С) которых приводили к образованию карбидокремниевых волокон, модифицированных соединениями тугоплавких металлов.

Подтверждено, что наночастицы тугоплавких металлов поглощают кислород с образованием инертных продуктов (ZrO₂, HfO₂, Ta₂O₅), которые защищают поверхность SiC-волокна, повышая его термостойкость (Рис.4б,с). Для сравнения ниже приведены результаты СЭМ SiC-волокна, полученного из ПКС (отверждение в окислительной атмосфере) (Рис.4а).

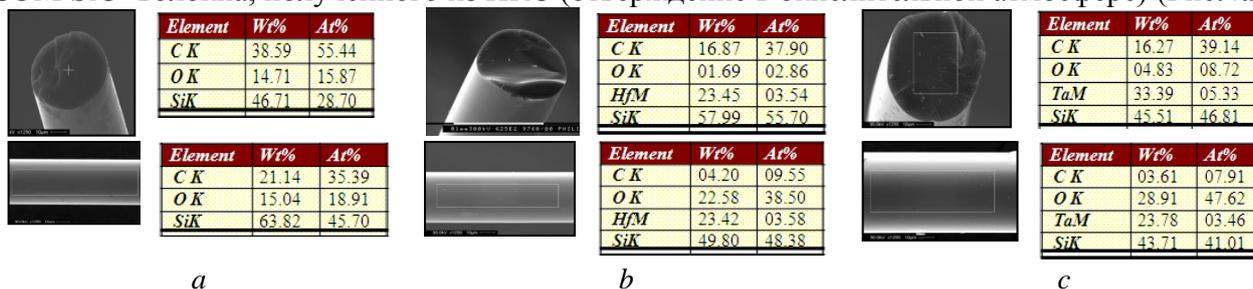


Рис.4 Морфология поверхности и химический состав образцов керамических волокон из поликарбосилана и нанометаллокарбосиланов: а – ПКС; б – HfПКС; с – TaПКС

В ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» осуществлен синтез керамообразующих металлополикарбосиланов (M₁M₂ПКС) с заданным мольным соотношением атомов металлов Ta:Zr (Ta:Hf) [5], что дает возможность получить после пиролиза M₁M₂ПКС керамику SiC, модифицированную смешанными карбидами тугоплавких металлов с максимальной температурой плавления (температура плавления Ta₄HfC₅ составляет T_{пл}=3970-4010 °С, а Ta₈ZrC₉ составляет T_{пл}=3880-3920 °С [6]). Необходимо отметить, что TaZrПКС обладают волокнообразующими свойствами [7].

Ниже представлены элементный анализ и морфология поверхности полученные методом электронной микроскопии керамических волокон SiC, модифицированных смешанными карбидами Ta₄ZrC₅, после карбидизации при 1250 °С в аргоне, дальнейшего пиролиза при 1500 °С в аргоне (Рис.5) и азоте (Рис.6); после 1900 °С в аргоне и для сравнения немодифицированные волокна SiC после пиролиза при 1900 °С в аргоне (Рис.7).

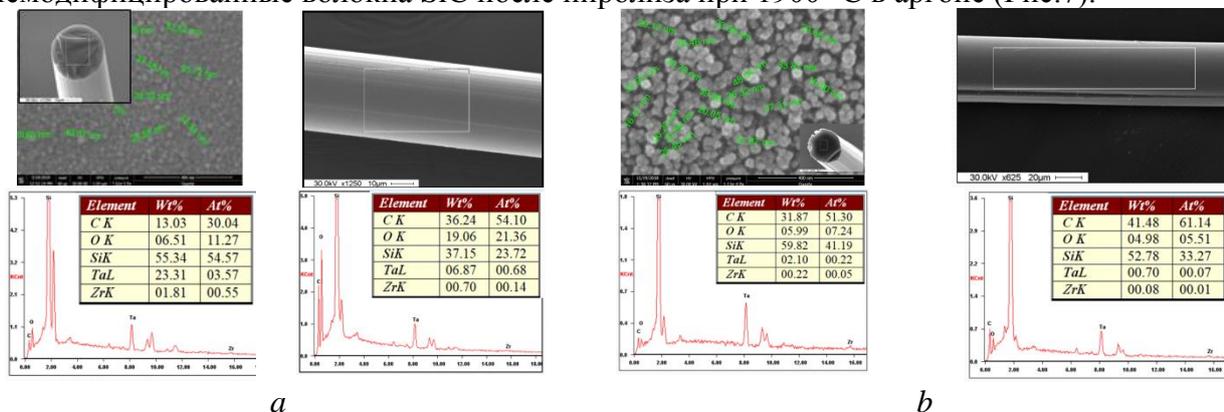


Рис.5 Морфология поверхности и химический состав образцов керамических волокон SiC, модифицированных смешанными карбидами Ta₄ZrC₅: а – 1250 °С; б – 1500 °С

Необходимо отметить, что размер кристаллитов при повышении температуры пиролиза не увеличивается и составляет 16-40 нм (Рис.5).

Интересные результаты получены после пиролиза при 1500 °С в азоте модифицированных

волокон SiC, предварительно карбидизованных при 1250 °С в аргоне (Рис.6).

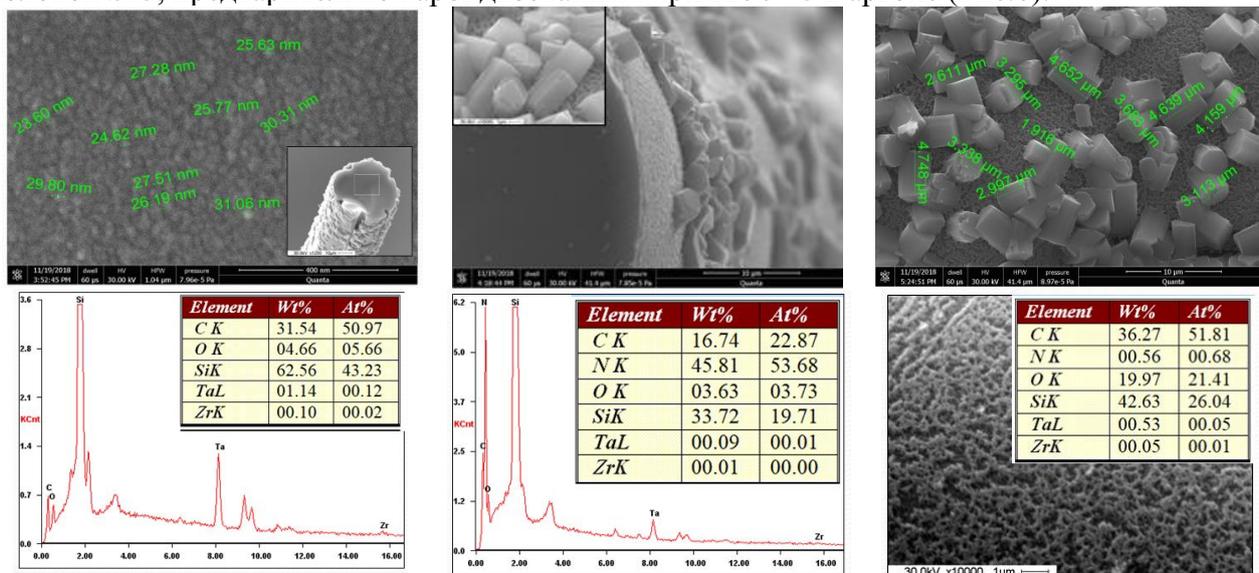


Рис.6 Морфология поверхности и химический состав образцов керамических волокон SiC, модифицированных смешанными карбидами Ta₄ZrC₅ (пиролиз 1500 °С в азоте)

Карбидизованные при 1250 °С в аргоне модифицированные и немодифицированные волокна SiC одновременно пиролизовали при 1900 °С в аргоне (Рис.7).

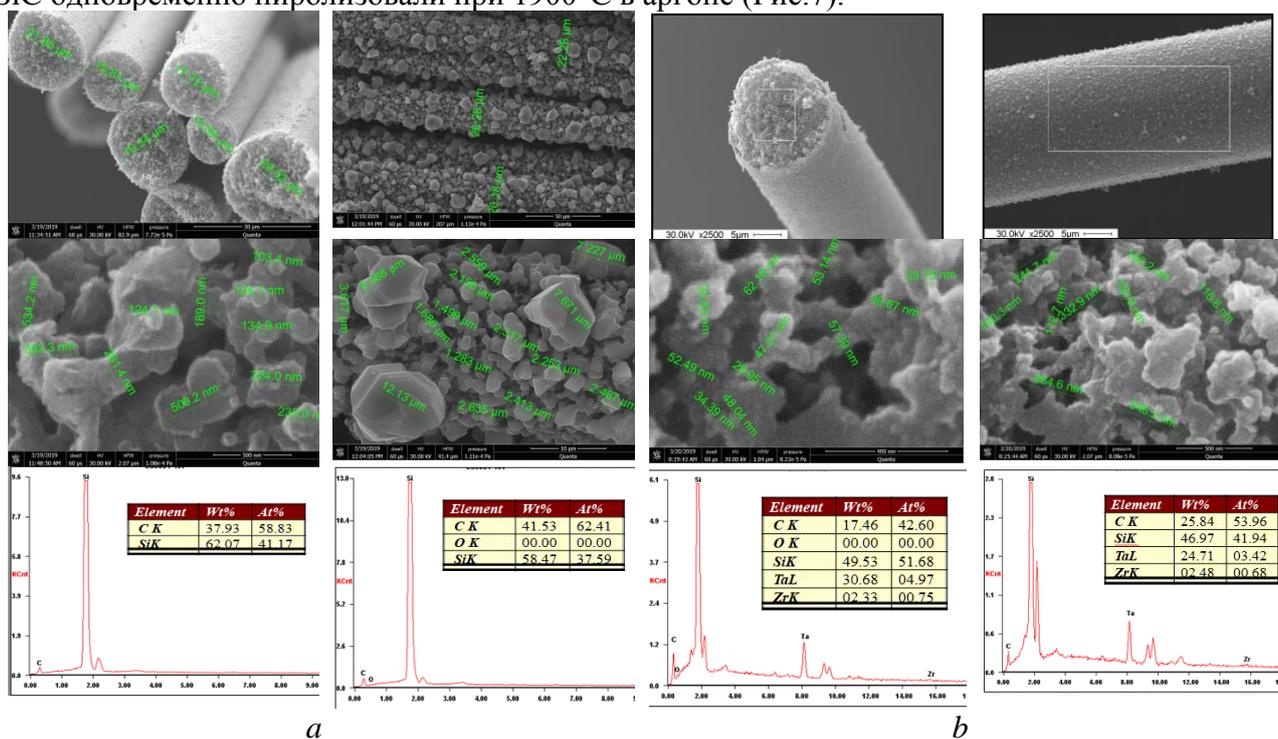


Рис.7 Морфология поверхности и химический состав керамических волокон SiC (пиролиз 1900 °С в аргоне): а – немодифицированных; б – модифицированных Ta₄ZrC₅

Установлено, что пиролиз волокон SiC при 1900 °С (модифицированных и немодифицированных) в аргоне приводит к образованию бескислородных волокон SiC, но немодифицированные волокна SiC слипаются и на боковой поверхности волокна наблюдается рост кристаллитов от 1,5 мкм до 12,1 мкм (в торце от 100 до 535 нм) (Рис.7а), в то время как модифицированные волокна SiC не слипаются, размер кристаллитов на боковой поверхности волокна от 116 нм до 550 нм (в торце от 30 до 60 нм) (Рис.7б).

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении электронной микроскопии к.ф.-м.н. А.И. Драчеву.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I., Advances in organoelement chemistry for the development of new materials//Mendeleev Commun. 2014, vol. 24. P. 133-137.
2. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Blokhina M. Kh., Shatunov V.V., Sidorov D.V., Sidorov D.G., Yurkov G.Yu., Nanometallocarbocsilanes: synthesis, physicochemical properties, structure//J. Chem. Chem. Eng. 2014, vol. 8. № 3. P. 232-242.
3. Абакумов Г.А.и др. Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии//Успехи химии. 2018, том 87, № 5. С. 393–507 (430 - 439).
4. Shcherbakova G I, Blokhina M. Kh., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V., Varfolomeev M.S., Drachev A.I., Yurkov G.Yu. Thermal transformation of nanohafniumcarbocsilanes//Ceramics International. 2019. V. 45. P. 122-130
5. Патент 2679145 РФ, 2019.
6. Markstrom A. Combined ab-initio and experimental assessment of $A_{1-x}B_xC$ mixed carbides / A. Markstrom, D. Andersson, K. Frick//Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2008. V. 32. № 4. P. 615-623.
7. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S., Zhigalov D.V., Blokhina M.Kh., Korolev A.P., Kutinova N.B., Riumina A.A. Components of ceramic composite materials based on organoelement oligomers. FNM2018. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1134 (2018) 012054.

ВНУТРЕННЕ ТРЕНИЕ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН С ПОРАМИ ВЫТЯНУТОЙ ФОРМЫ INTERNAL FRICTION ON GRAIN BOUNDARY CONTAINING PORES OF ELONGATED FORM

Сыщиков А.А., Кульков В.Г.

Syshchikov A.A., Kul'kov V.G.

Россия, НИУ МЭИ в г. Волжском, alexsyshchikov@yandex.ru

Образование и развитие пористости ведет прежде всего к уменьшению ресурса работоспособности, ухудшению упругих и пластических свойств материалов. Уменьшая эффективное поперечное сечение, а также плотность внутренних контактов и создавая дополнительные концентраторы напряжений, поры способствуют также снижению прочности твердых тел [1]. Увеличение пористости приводит к резкому уменьшению суммарного удлинения образца до разрыва при растяжении, а также к значительному понижению пластичности и ударной вязкости материала, если поры расположены на межзеренных границах [2].

Поры оказывают демпфирующее воздействие на процессы распространения упругих колебаний в твердом теле в большей степени, чем другие несовершенства структуры. Согласно теории затухания колебаний в двухфазных системах распространение упругой волны в пористой кристаллической среде может сопровождаться как колебаниями упругих напряжений и температуры в окрестности пор, так и процессами, приводящими к изменению размера пор вследствие периодического нарушения условий фазового равновесия на границе «пора – раствор вакансий в решетке». Если в определенном интервале частот указанные процессы сопровождаются необратимым поглощением энергии, то будет наблюдаться затухание упругих колебаний [3]. В настоящей работе рассматривается механизм зернограницного внутреннего трения с участием цилиндрических пор, расположенных параллельно друг другу и лежащих в межзеренных границах. Конечное выражение для внутреннего трения имеет следующий вид [4]:

$$Q^{-1} = \frac{4\pi^2 l^2 (1-\varepsilon)}{\beta V \ln((l+a)/a)} \sum_{n=0}^N \frac{\omega \tau_n}{1 + (\omega \tau_n)^2} ((N+1)^2 - n^2),$$

где l – расстояние между соседними порами, ε – коэффициент Пуассона, β – коэффициент формы зерна, V – объем зерна, a – радиус поры, τ_n – времена релаксаций, ω – частота колебаний

Экспериментальные исследования показывают, что ширина зернограничных пиков внутреннего трения всегда больше дебаевской [5]. Это связано с распределением участков границ по размерам, типу границ, а также с нелинейностью зависимости скорости проскальзывания от напряжения. Существенным фактором уширения пиков является наличие пор на границе. Как видно из приведенного выражения, результирующий пик образуется наложением нескольких максимумов с разными временами релаксации различной высоты. Ширина пика зависит от количества пор $2N$.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.. Поры в твердом теле. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
2. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. – 344 с.
3. Белов С.В. Пористые материалы в машиностроении. М.: Машиностроение, 1981. – 247 с.
4. Кульков В.Г., Сыщиков А.А.. Письма в ЖТФ, 2019. – том 45, вып. 3. – С. 23-25.
5. David E., Ian J. // Mater. Sci. Eng. A, 2018. – V. 730. – P. 425-437.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТАНТАЛОМ НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ И ХРУПКО-ВЯЗКИЙ ПЕРЕХОД В 9%CR ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ THE INFLUENCE OF TANTALUM ADDITION ON THE IMPACT TOUGHNESS AND DUCTILE-BRITTLE TRANSITION TEMPERATURE IN 9%CR STEEL

Ткачев Е.С., Бражников И.С.
Tkachev E.S., Brazhnikov I.S.

*Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Tkachev_e@bsu.edu.ru*

В работе представлено исследование влияние тантала на ударную вязкость и характеристики хрупко-вязкого перехода в перспективной стали мартенситного класса Fe-0.1C-9Cr-1.8W-0.6Mo-3Co-Nb-V-0,0013B-0,007N-0,085Ta (масс.%). Установлено, что дополнительное легирование танталом приводит к повышению температуры хрупко-вязкого перехода и дополнительное легирование танталом благоприятно влияет на жаропрочность стали.

В последние годы ведется интенсивная разработка новых модификаций высокохромистых сталей мартенситного класса с повышенными характеристиками жаропрочности. В работе [1] было показано, что совместное легирование Ta приводит к формированию дисперсной структуры троостита отпуска, способной оказывать повышенное сопротивление ползучести при длительных временах за счет дополнительного выделения дисперсных частиц карбонитрида (Nb,Ta)(C,N). Однако, известно, что для обеспечения надежности к теплотехническим сталям предъявляются повышенные требования по параметрам вязкости разрушения. Данная работа призвана прояснить влияние легирования танталом на ударную вязкость и хрупко-вязкий переход в 9%Cr теплотехнической стали.

Термическая обработка исследуемой стали включала нормализацию при 1050°C, 30 мин. с последующим отпуском при температурах 450, 500, 700, 750, 765 и 780°C в течение 3 ч. Испытания на ударную вязкость проводились с использованием маятникового копра Instron IVP460 на стандартных образцах размерами 10×10×55 мм³ с V-образным надрезом. Твердость на поверхности рабочей части образцов была измерена по методу Бринелля с нагрузкой 750 Н и диаметром стального шарика 5 мм.

Зависимость твердости и ударной вязкости от температуры отпуска исследуемой стали представлено на рисунке 1.

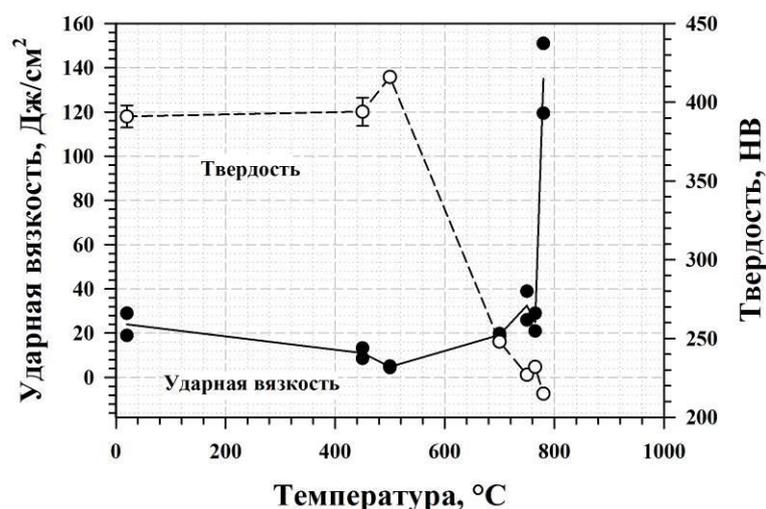


Рис.1 Влияние температуры отпуска на ударную вязкость и твердость исследуемой стали, легированной танталом

Полученные значения твердости и ударной вязкости исследуемой стали в состоянии после нормализации являются типичными для стали данного класса [2] и составили 24 Дж/см² и 391 НВ соответственно. В то же время легирование танталом приводит к увеличению температурного интервала при котором наблюдается отпускная хрупкость, который для исследуемой стали составил 450 – 750 °С. Следует отметить, что в отличие от стали 10Х9К3В2НМАФБР значения ударной вязкости после отпуска при температурах 750 и 765°С исследуемой стали, легированной танталом, ниже предъявляемых требований (≥ 100 Дж/см²), что не допускает её эксплуатацию при такой термической обработке. Значительное повышение ударной вязкости, до 135 Дж/см², происходит только после отпуска при температуре 780°С.

Для более детального анализа характера разрушения рассматриваемых сталей были проведены исследования фрактографии разрушенных образцов с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 600 3D. На рисунке 3 показан общий вид поверхности разрушения образцов на ударную вязкость в состоянии после отпуска при 500°С.

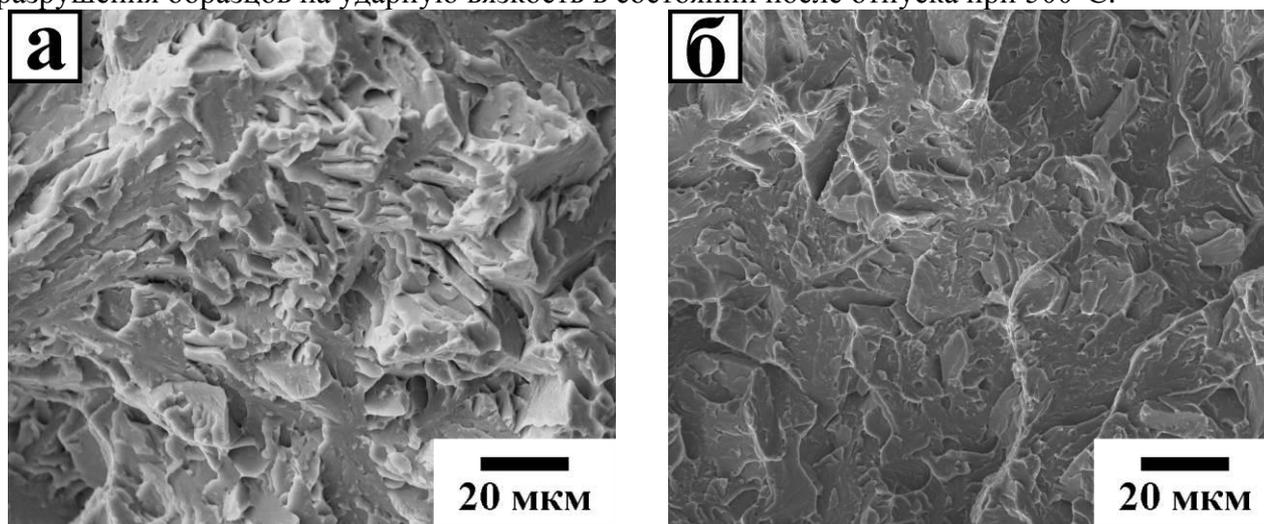


Рис. 2 РЭМ изображения поверхности разрушенных образцов после отпуска при 500°С исследуемой стали, легированной танталом (а) и стали 10Х9К3В2НМАФБР (б)

В обеих рассматриваемых сталях в данном состоянии разрушение происходит по квази-хрупкому механизму, однако имеются значительные различия в характере разрушения.

В стали, легированной танталом хрупкое, межкристаллитное разрушение сопровождается образованием большого количества хаотично расположенных язычков и вторичных трещин, тогда как разрушение в стали 10Х9К3В2НМАФБР ведет к образованию

хорошо различимых фасеток скола, а в структуре не наблюдается расслаивания. Более того, в стали 10X9K3B2HMAФБР при разрушении происходит образование выраженных гребней отрыва, что объясняет более высокие значения ударной вязкости по сравнению со сталью, легированной танталом (7,1 против 4,5 Дж/см²).

На рисунке 2 показано исследование вязкости разрушения в широком интервале температур для исследуемой стали после отпуска при 780°C в сравнении со сталью 10X9K3B2HMAФБР в состоянии после отпуска при 750°C.

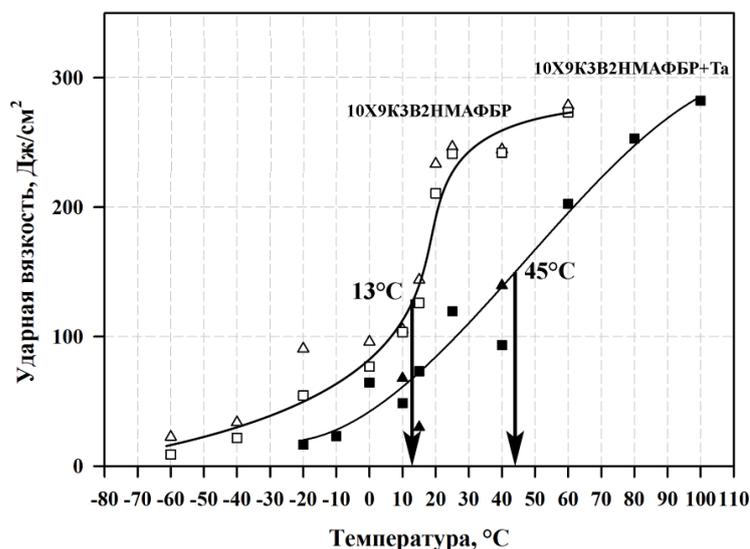


Рис. 3 Ударная вязкость в широком интервале температур для исследуемой стали и стали 10X9K3B2HMAФБР. Стрелками указаны температуры хрупко-вязкого перехода в представленных сталях

Видно, что несмотря на близкие значения верхнего (~15 Дж/см²) и нижнего (~280 Дж/см²) предела, исследуемая сталь 10X9K3B2HMAФБР+Ta характеризуется более пологой зависимостью ударной вязкости от температуры испытаний. Температура хрупко-вязкого перехода (ХВП) для исследуемой стали, легированной танталом и стали 10X9K3B2HMAФБР составила 45°C и 13°C соответственно. Для дополнительной оценки температуры ХВП был проведен фрактографический анализ с определением доли вязкой составляющей на поверхности разрушения образцов, испытанных при различных температурах. Полученные зависимости доли вязкого разрушения от температуры испытаний представлены на рисунке 4.

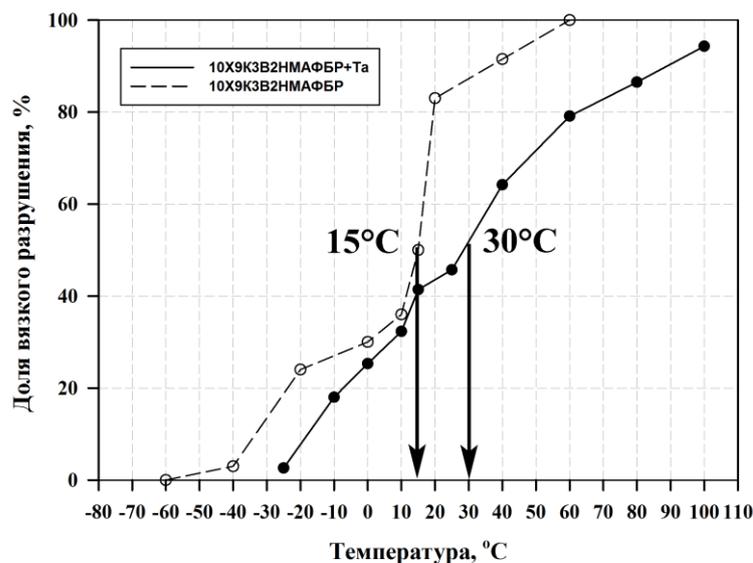


Рис. 4 Зависимость доли вязкого разрушения от температуры испытаний для исследуемой стали и стали 10X9K3B2HMAФБР. Стрелками указаны температуры хрупко-вязкого перехода, соответствующие 50% вязкой составляющей на поверхности разрушения

Полученные результаты определения температуры ХВП по значениям ударной вязкости и доли вязкой составляющей на поверхности хорошо коррелируют для стали 10X9K3B2HMAФБР (13°C и 15°C), тогда как для стали, легированной танталом наблюдается занижение температуры ХВП при её оценке по фрактографическому анализу (45°C и 30°C). Такое расхождение вызвано более существенным изменением характера разрушения стали при увеличении температуры испытаний, на что так же указывает более пологая зависимость ударной вязкости от температуры испытаний.

Таким образом, было установлено, что легирование танталом приводит к увеличению интервала отпускной хрупкости и понижению ударной вязкости после отпуска при температурах 750-780°C в стали 10X9K3B2HMAФБР. Температура ХВП, рассчитанная по значениям ударной вязкости составила 45°C для исследуемой стали легированной танталом в состоянии после отпуска при 780°C и 13°C для стали 10X9K3B2HMAФБР после отпуска при 750°C.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00052.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Ткачёв Е. С., Бражников И. С., Беляков А. Н. Микроструктура и механические свойства 9% Cr стали мартенситного класса, легированной танталом //XVIII международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых.—Екатеринбург, 2017. – 2017. – №. 18. – С. 469-473.
2. Fedorova I., Kostka A., Tkachev E., и др. Tempering behavior of a low nitrogen boron-added 9%Cr steel // Materials Science and Engineering A. 2016. (662). С. 443–455.

СТРУКТУРА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ ПОСЛЕ КОМПЛЕКСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ДЕФОРМАЦИИ И ИМПУЛЬСНОГО ФОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

STRUCTURE OF THE $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ POLYCRYSTALLINE ALLOY AFTER COMPLEX IMPACTS OF DEFORMATION AND FLASH LAMP ANNEALING

Бахтеева Н.Д.¹, Канныкин С.В.², Тодорова Е.В.¹
Bakhteeva N.D., Kannykin S.V., Todorova E.V.

¹ Россия, ИМЕТ РАН, *elena.panfilova10@yandex.ru*,

² Россия, ВГУ, *svkannykin@gmail.com*

Эффективным способом упрочнения сплавов на основе алюминия является их легирование мало растворимыми элементами, которые, вступая в реакцию с алюминием и другими легирующими элементами, образуют интерметаллиды различных типов. Последние имеют высокую твердость, что обеспечивает повышение прочностных характеристик легированного сплава в целом. Выделение интерметаллидов различных типов при кристаллизации сплавов наряду с упрочнением приводит к охрупчиванию материала, что снижает эффективность его использования в реальных конструкциях. Для устранения этого недостатка возникает необходимость диспергирования упрочняющих фаз в сплаве. Эффективность использования таких сплавов достигается сочетанием оптимального легирования и технологической обработки.

Задачей настоящего исследования явилась оптимизация режимов обработки литого алюминиевого сплава с повышенным содержанием переходных и редкоземельного металлов для получения структуры многофазного нанокompозита с повышенным комплексом механических свойств.

Поликристаллические закаленные образцы сплава $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ подвергали интенсивной пластической деформации (ИПД) сдвигом под давлением $P=8$ ГПа на наковальнях Бриджмена. Угол поворота подвижной наковальни $\varphi = 360^\circ$. Полученные после ИПД образцы подвергали импульсной фотонной обработке (ИФО) с флюенсом $E = 10, 20$ и 25 Дж/см² в условиях излучения газоразрядных ламп.

Образцы для металлографического исследования готовили на шлифовально-полировальном станке MECAPOL (МОДЕЛЬ P 230, производитель - PRESI S.A., Франция) в соответствии с методическими рекомендациями фирмы PRESI S.A. по обработке поверхности металлических материалов.

Для металлографического исследования полированные образцы травили в реактиве: азотная кислота (4 мл) + соляная кислота (3 мл) + плавиковая кислота (3 мл) + вода (90 мл), время травления до 20 сек. Указанный реактив вызывает окрашивание присутствующих в сплаве фаз в различные цвета, что способствует их идентификации.

Структуру сплава $Al_{85}Ni_7Fe_4La_4$ после различных видов обработки и «цветного» травления изучали методом металлографии на световом инвертированном микроскопе фирмы «Карл Цейс» Axiovert 40 Mat с цифровой фотокамерой Canon PowerShot A640 высокого разрешения. Изображения структуры получены с увеличениями от 200 до 1000 крат в режимах светлого и темного полей.

Фазовый состав сплава исследовали методом рентгеновской дифракции: дифрактометр ДРОН-3М (Россия) с использованием Cu-K α -излучения (режим съемки: $U = 38$ kV, $I = 20$ mA, щель $1 \times 2 \times 0,5$ + система щелей Соллера); дифрактометр ARL X'TRA, излучение меди, геометрия параллельного пучка (на первичном пучке параболическое зеркало, на вторичном – тонкопленочный коллиматор). Фазовый анализ рентгенограмм выполняли с использованием данных PDF-2. Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере 402 MVD – Wolpert Wilson Instruments (Германия) при нагрузке 10 г и времени нагружения 10 сек.

Проведен анализ литературных данных по наличию и типам интерметаллидов, выделение которых возможно в сплавах на основе алюминия с его содержанием более 70 ат. %, легированных переходными и редкоземельными металлами. Таких соединений - двух, трех и четырехкомпонентных - обнаружено 16 [1].

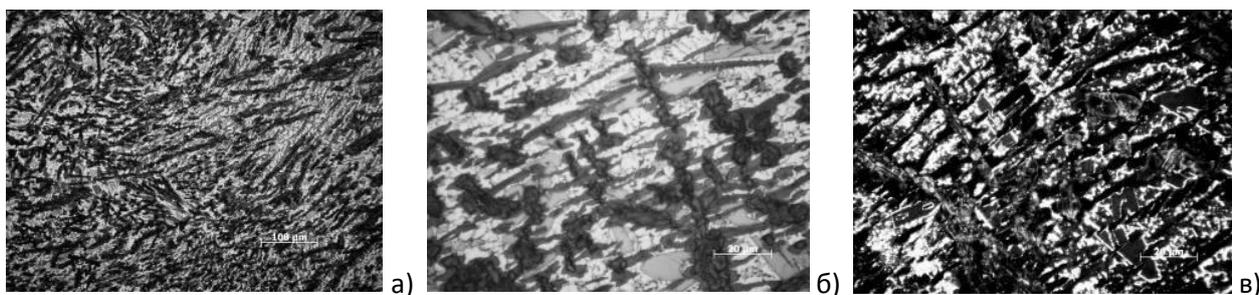


Рис. 1 Микроструктура сплава в исходном состоянии: светлопольные (а, б) и темнопольное (в) изображения

Типичные изображения структуры сплава, полученные методом металлографии приведены на рис. 1. Разный цвет, контраст, морфология (форма, размеры) свидетельствуют о наличии в сплаве четырех фаз, различающихся по составу. Светлопольные металлографические изображения структуры (рис. 1 а, б) закаленного сплава дополнены темнопольным изображением (рис. 1 в), которые сформированы светом, рассеянным на неоднородностях структуры, что дает повышение контраста на границах фаз, зерен и двойников. Дендритная кристаллизация сплава заэвтектического состава начинается с выделения первичной четырехкомпонентной фазы $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ с формированием в ней большого количества дефектов в виде двойников (рисунок 1 в). При кристаллизации твердого раствора алюминия в форме округлых ячеек избыточные легирующие элементы оттесняются к границам ячеек, где и формируется эвтектическая структура, для которой характерен одновременный рост двух и более фаз. Методами металлографии и РСА установлено, что структура сплава четырехфазная. Показано, что в сплаве наряду с кристаллическим твердым раствором алюминия присутствуют интерметаллиды трех типов: Al_4La (ромбическая сингония), $Al_8Fe_{2-x}Ni_xLa$ (ромбическая сингония), $Al_9Ni_{2-x}Fe_x$ (моноклинная сингония). Поскольку исследуемый сплав содержит значительное количество железа (7 ат. %), при кристаллизации возможно выделение алюминида железа $Al_{13}Fe_4$. На рентгенограммах пики интенсивности, полученные отражением от указанной фазы, являются совпадающими с максимумами отражения от других фаз, что не позволяет однозначно утверждать, что эта фаза присутствует в сплаве. Большинство интерметаллидов имеет размеры более одного микрона, некоторые имеют речную морфологию (например, алюминид лантана), что приводит к охрупчиванию сплава после кристаллизации. Микротвердость сплава в исходном состоянии составляет 216 НВ.

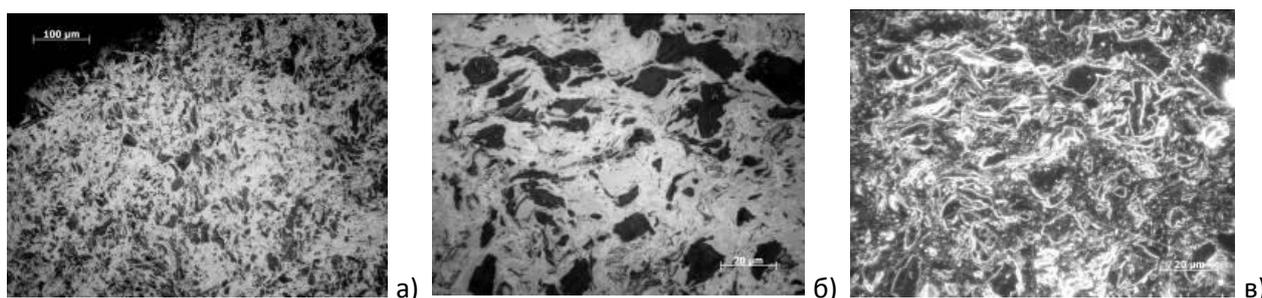


Рис. 2 Микроструктура сплава после ИПД 8 ГПа, $\varphi = 360^\circ$: светлопольные (а, б) и темнопольное (в) изображения

Одним из известных способов оптимизации такой структуры является деформационная обработка, которая использована в работе по схеме интенсивной пластической деформации сдвигом под давлением (ИПД). После ИПД с $\varphi = 360^\circ$ формируется «вихревая» структура (рис. 2), сопровождающаяся диспергированием, сфероидизацией и частичным растворением интерметаллидов. Сформированные нанозерна после $\varphi = 360^\circ$, включая всю совокупность фазовых составляющих, имеют средний размер 18 нм. Фазовый состав сплава остается неизменным, что подтверждено методом РСА.

Сформированная при ИПД нанокристаллическая структура, характеризующаяся

высокой концентрацией дефектов, является термодинамически неустойчивой. При высокоэнергетических воздействиях, таких как ИФО, данная структура претерпевает изменения: развивается возврат и статическая рекристаллизация, а также возможен дораспад твердого раствора алюминия с выделением вторичных интерметаллидов (рисунки 3 - 5). Кратковременность воздействия такого теплового удара приводит к повышенной дисперсности вторичных выделений без изменения фазового состава, что подтверждено методом РСА (рис. 6). Уширение пиков на дифрактограммах снижается, а их интенсивность растет. Особенно ярко выражены вторичные высокодисперсные выделения интерметаллидов на темнопольных изображениях структуры образцов после комплексного воздействия ИПД ($\varphi = 360^\circ$) и ИФО с флюенсом 20 Дж/см^2 (рис. 4). По окраске на светлопольных металлографических изображениях эти выделения идентифицированы как интерметаллид $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. Таким образом, развитие двух конкурирующих процессов – возврата, приводящего к разупрочнению, и дисперсионного твердения – обеспечивает немонотонную зависимость микротвердости деформированного поликристаллического сплава от флюенса ИФО. Рост микротвердости в интервале значений $E=10..20 \text{ Дж/см}^2$ свидетельствует о преобладающей роли дисперсионного упрочнения. Максимальное значение микротвердости 569 HV получено на образцах, прошедших комплексную обработку ИПД ($P = 8 \text{ ГПа}$, $\varphi = 360^\circ$) и ИФО ($E = 20 \text{ Дж/см}^2$). Увеличение флюенса E до 25 Дж/см^2 стимулирует развитие статических процессов разупрочнения и коагуляции вторичных выделений дисперсных фаз, что приводит к снижению твердости сплава (таблица 1).

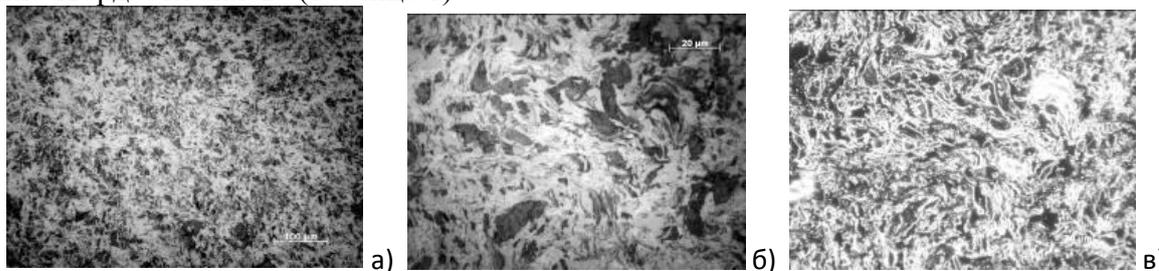


Рис. 3 Микроструктура сплава после ИПД 8 ГПа, $\varphi = 360^\circ$ с последующей ИФО 10 Дж/см^2 : светлопольные (а, б) и темнопольное (в) изображения

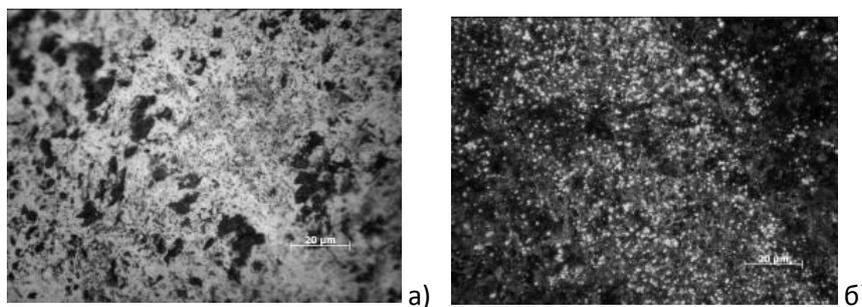


Рис. 4 Микроструктура сплава после ИПД 8 ГПа 1 оборот с последующей ИФО 20 Дж/см^2 : светлопольное (а) и темнопольное (б) изображения

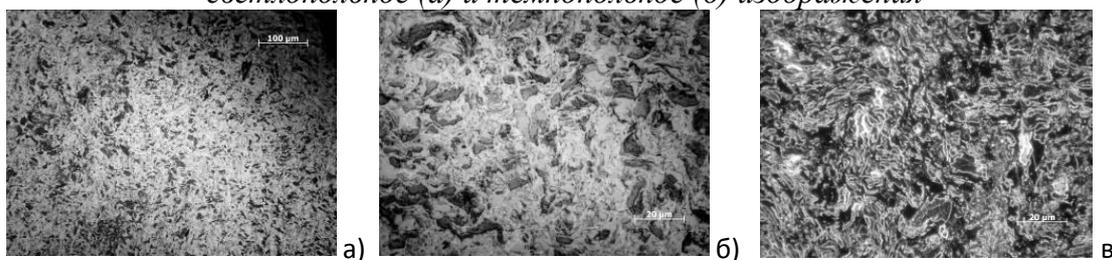


Рис. 5 Микроструктура сплава после ИПД 8 ГПа, $\varphi = 360^\circ$ с последующей ИФО 25 Дж/см^2 : светлопольные (а, б) и темнопольное (в) изображения

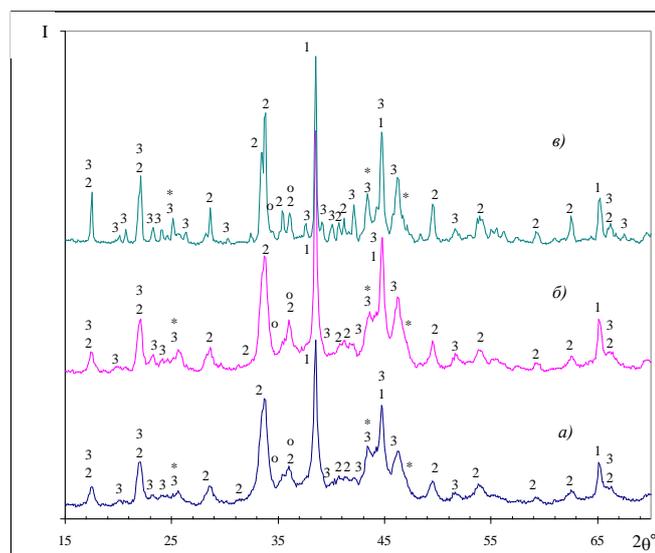


Рис. 6 РФА сплава ИПД 8 ГПа, $\varphi = 360^\circ$ + ИФО: 10 Дж/см² (а), 20 Дж/см² (б), 25 Дж/см² (в); 1- Al, 2- Al₁₁La₃, 3 - Al₉(Fe,Ni)₂, * - Al₃Ni, o - Al₈Fe_{2-x}Ni_xLa

Таблица 1. Микротвёрдость сплава Al₈₅Ni₇Fe₄La₄ в поликристаллическом состоянии после ИПД 8 ГПа и последующей ИФО с дозами энергии 10, 20 и 25 Дж/см²

	Без ИФО	10 Дж/см ²	20 Дж/см ²	25 Дж/см ²
HV	492	522	569	533

Заключение. С целью повышения прочностных характеристик исследовано комплексное и раздельное воздействие деформации (ИПД 8 ГПа и полный угол закручивания наковальни Бриджмена 360°) и импульсного фотонного облучения с использованием ксеноновых ламп (ИФО с флюенсом от 10 до 25 Дж/см²) как эффективного способа обработки поликристаллического алюминиевого сплава (85 ат. % Al), легированного Ni (7 ат. %), Fe (4 ат. %) и La (4 ат. %). Установлено, что комплексная обработка, включающая ИПД + ИФО (20 Дж/см²), обеспечивает максимальное повышение микротвёрдости до 569 HV и вносит дополнительное упрочнение по сравнению с микротвёрдостью закаленного сплава (216 HV) и его микротвёрдостью после ИПД без ИФО (492 HV).

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

3. A.L. Vasiliev, N.D. Bakhteeva, M.Yu. Presniakov, S. Lopatin, N.N.Kolobylyna, A.G. Ivanova, E.V.Todorova «Microstructural Peculiarities of Al-Rich Al-La-Ni-Fe Alloys». Metallurgical and Materials Transactions A April 2019, Volume 50, Issue 4, pp 1995–2013
4. Schütze M. Ternary Alloys. Vol. 4 und Vol. 5. Hrsg.: G. Petzow und G. Effenberg. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1991. XIX. Vol. 4: 652 S., ISBN 3-527-27889-3. Vol. 5: 695 S., ISBN 3-527-27890-7.
5. Vasil'ev A.L., Ivanova A.G., Bakhteeva N.D., Kolobylyna N.N., Orekhov A.S., Presnyakov M.Yu., Todorova E.V. Microstructure of the Al–La–Ni–Fe System // Crystallography Reports.- 2015.- V. 60.- No. 1.- P. 23-29.
6. Bakhteeva N.D., Todorova E.V., Kolobylyna N.N., Vasil'ev A.L., Sirotkin V.P. Structure of Polycrystalline Al-Ni-Fe-La Alloys after Quenching and Plastic Deformation by Shear under Pressure // Russian Metallurgy (Metally).- Vol. 2013.- No. 3.- P. 206-216.

**ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ НА
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И
ТИТАНА**

**INFLUENCE OF CONTENT OF METALLIC AND CERAMOMETALLIC PHASES ON
MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON NICKEL AND
TITANIUM ALUMINIDES**

Евдокимов В.Ю., Тютюкова Ю.Б., Пруцков М.Е., Баринов С.М., Овсянников Н.А.,
Гольдберг М.А., Егоров А.А., Лысенков А.С., Фомин А.С., Аладьев Н.А.
Evdokimov V.Yu., Tyutkova Yu.B., Prutskov M.E., Barinov S.M., Ovsyannikov N.A.,
Goldberg M.A., Egorov A.A., Lysenkov A.S., Fomin A.S., Aladjev N.A.
*Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук
acd313@imet.ac.ru*

Композиционные материалы (КМ) на основе алюминидов никеля и титана (NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al), упрочнённые керамометаллическими фазами корунда и муллита с дисперсными частицами Ni, Co и Mo, обладают высокими механическими свойствами при испытаниях в условиях высоких давлений и температур [1,2]. В работе получены КМ с порошковыми матрицами NiAl/20 об.% Ni₃Al и TiAl/20 об.% Ti₃Al, упрочненные фазами корунда или муллита с дисперсными частицами Ni, Co и Mo, методом горячего прессования (ГП), обладающие комплексом высоких механических свойств.

Из исходных материалов порошковых смесей – алюминидов никеля (NiAl, Ni₃Al, TiAl, Ti₃Al), сульфата никеля NiSO₄×6H₂O, алюмоаммиачных квасцов (NH₄)₂Al₂(SO₄)₄×24H₂O, муллита или корунда получены КМ составов: [NiAl – 20 об.% Ni₃Al] – [(5 – 40) об.% Al₂O₃ (2,2; 6,5 об.% Ni)]; [NiAl – 20 об.% Ni₃Al] – [(5 – 40) об.% муллит (2,2; 6,5 об.% Ni)]; [NiAl – 20 об.% Ni₃Al] – [(5 – 40) об.% Al₂O₃ (2,2; 6,5 об.% Co)]; [NiAl – 20 об.% Ni₃Al] – [(5 – 40) об.% муллит (2,2; 6,5 об.% Co)]; [NiAl (2,15% Mo) – 20 об.% Ni₃Al] – [(5 – 40) об.% Al₂O₃ (3,16; 10,48; 19,13% Mo)]; [NiAl (2,15% Mo) – 20 об.% Ni₃Al] – [(5 – 40) об.% муллит (3,16; 10,48; 19,13% Mo)]; [TiAl – 20 об.% Ti₃Al] – [(5 – 40) об.% Al₂O₃ (2,2; 6,5 об.% Ni)]; [TiAl – 20 об.% Ti₃Al] – [(5 – 40) об.% муллит (2,2; 6,5 об.% Ni)]; [TiAl – 20 об.% Ti₃Al] – [(5 – 40) об.% Al₂O₃ (2,2; 6,5 об.% Co)]; [TiAl – 20 об.% Ti₃Al] – [(5 – 40) об.% муллит (2,2; 6,5 об.% Co)]; [TiAl – 20 об.% Ti₃Al] – [(5 – 40) об.% Al₂O₃ (3,16; 10,48; 19,13% Mo)]; [TiAl – 20 об.% Ti₃Al] – [(5 – 40) об.% муллит (3,16; 10,48; 19,13% Mo)].

Для получения данных КМ синтезировали порошки корунда и муллита, содержащие металлические частицы Ni, Co и Mo. Порошки алюмоаммиачных квасцов смешивали с сульфатом никеля из расчетов содержания 2,2 и 6,5 об.% Ni и Co в конечных продуктах: Al₂O₃– Ni; Al₂O₃ – Co; муллит – Ni; муллит – Co. После процесса смешения полученные порошковые массы прокаливали на воздухе при 1200°C в муфельной печи в течении 4-6 часов до получения смеси оксидов Al₂O₃ – NiO; Al₂O₃ – CoO; муллит – NiO; муллит – CoO. Затем порошковые смеси термообработывали в среде водорода до восстановления до металлов при 290 – 350°C - оксидов никеля и кобальта и при 1500 °C - молибдена. Были получены композиционные порошковые смеси Al₂O₃ – Ni; Al₂O₃ – Co, муллит – Ni; муллит – Co, содержащие 2,2 и 6,5 об.% Ni и Co, а также Al₂O₃ и муллита с 3,16; 10,48; 19,13% Mo с равномерным распределением металлических составляющих, соответственно. Порошковые смеси и синтезированные образцы исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА, Shimadzu XRD – 6000), сканирующей электронной микроскопии (микроскоп LEO 1420), петрографическим анализом (микроскоп Биолам М).

В полученные матричные порошковые смеси алюминидов никеля и титана, предварительно измельченные до размера 1-2,5 мкм в планетарной мельнице, вводили синтезированные порошки керамических фаз корунда и муллита, содержащие дисперсные частицы Ni, Co и Mo. Образцы в форме балочек 5x5x35 мм прессовали под давлением 100 МПа.

Спекание образцов проводили в вакууме до 1500°C в течении 2 часов. Горячее

прессование образцов КМ проводили в вакууме при давлении 30 МПа и температурах 1300, 1350, 1400 – для КМ на основе алюминидов титана и при 1500, 1550, 1570°C – для КМ на основе алюминидов никеля в графитовых прессформах. Полученные образцы КМ испытывали при трехточечном изгибе на разрывной машине Instron 5009.

Рентгенофазовый анализ образцов КМ данных систем показал наличие фаз: алюминидов никеля и титана, оксида алюминия и муллита, что соответствовало результатам работ [1,3]. Спекание материалов данных систем при температурах до 1500°C рассматривается как спекание систем с нерастворимыми компонентами. С увеличением содержания фаз корунда и муллита от 20 до 40 об.% прочность спеченных в вакууме образцов КМ снижается от 450 до 400 МПа при содержании Со 6,5 об.% и от 410 до 370 МПа при содержании 2,2 об.% Ni. Одновременно наблюдался рост пористости с 10 до 15 % для всех образцов КМ.

Максимальное значение прочности получено для образцов КМ, содержащих 6,5 об.% Со при 20 об.% муллита. Для температуры ГП 1500°C она составила 500 МПа, для 1550°C – 550 МПа и для 1570°C – 600 МПа. Повышение прочности сопровождалось понижением значений пористости образцов КМ. Значения величин пористости при различных температурах ГП составили: 1500°C – 11 %, 1550°C – 7 %, 1570°C – 0,7 %.

Образцы КМ, полученные ГП, обладают однородной микроструктурой с равномерным распределением частиц корунда и муллита (0,5 – 2,0 мкм) и имели средний размер пор 0,5-1 мкм. Содержание Ni, Со и Мо в образцах КМ влияет на величину их прочности – для образцов КМ, содержащих 2,2 об.% Ni или Со, при температуре прессования 1570°C значения прочности возрастали с увеличением содержания фаз корунда и муллита от 500 МПа (10 -15 об.%) до 600 МПа (20 об.% корунда и муллита), соответственно. Затем величины данных значений снижались до 420 МПа (40 об.% корунда и муллита, соответственно). Зависимость величин прочности образцов КМ от содержания фаз корунда и муллита соответствует составам материалов, содержащих 6,5 об.% Ni и Со – происходит значительное повышение величины прочности от 510 МПа до 600 МПа при увеличении содержания фаз корунда и муллита от 10 до 20 об.%, и уменьшение прочности до 400 МПа при 40 об.% корунда и муллита.

Повышение прочности образцов КМ при содержании фаз корунда и муллита до 20 об.% обусловлено армирующим эффектом, вызванным возникновением остаточных напряжений в образцах вследствие разницы коэффициентов термического расширения компонентов. При увеличении содержания керамических фаз происходит снижение прочностных свойств, связанное с процессом микрорастрескивания в них (нарушение целостности керамических каркасов данных фаз). Данное снижение прочностных свойств соответствует влиянию растягивающих напряжений в матрице интерметаллидов при содержании керамических составляющих 20 – 25 об.% и образованию каркасов данных керамических фаз в КМ. Для КМ с большим содержанием Ni и Со повышение величин прочности образцов обусловлено пластичностью данных металлов, повышающей величину критического коэффициента интенсивности напряжений при процессе разрушения.

Процесс повышения прочности отмечен в результате высокотемпературных испытаний при 500°C, когда прочность образцов КМ, содержащих 20 об.% муллита, возросла до 600 МПа (6,5 об.% Ni) и до 660 – 680 МПа (6,5 об.% Со), превысив прочность интерметаллидной матрицы при данной температуре. Увеличение прочности происходит с изменением характера разрушения КМ, поскольку частицы алюминидов никеля приобретают пластичность с ростом температуры (температура около 500°C соответствует хрупко-вязкому переходу матрицы NiAl, температура 700°C - хрупко-вязкому переходу матрицы TiAl).

Композиционные материалы с матрицами NiAl – 20 об.% Ni₃Al и TiAl – 20 об.% Ti₃Al, содержащие керамические фазы корунда и муллита, дисперсно упрочненные частицами Ni и Со, имеют прочность до 450 МПа при 20°C и до 680-690 МПа при 500°C (для КМ на основе NiAl) и при 700°C (для КМ на основе TiAl). Наибольшее значение упрочнения достигалось при содержании 20 об.% муллита (6,5 об.% Со). Введение упрочняющих керамических фаз корунда и муллита, а также дисперсных частиц Ni и Со позволило повысить прочность

материала в сравнении с прочностью матриц NiAl – 20 об.% Ni₃Al и TiAl – 20 об.% Ti₃Al в пределах 13-15%.

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00746-19-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Евдокимов В.Ю., Гнидаш С.В., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Тютюкова Ю.Б., Фомин А.С., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Аладьев Н.А., Баринов С.М. Перспект. матер., 2010, 1, 1-5.
2. Евдокимов В.Ю., Тютюкова Ю.Б., Пруцков М.Е., Овсянников Н.А., Баринов С.М., Аладьев Н.А., Лысенков А.С., Смирнов В.В., Егоров А.А., Фомин А.С. Композиционные материалы двухфазной системы алюминидов никеля NiAl-20 об.% Ni₃Al, упрочненных дисперсными частицами корунда и молибдена // Сб. материалов VI Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» М.: ИМЕТ РАН. 2015. С. 572-574.
3. Евдокимов В.Ю., Гнидаш С.В., Чхетиани П.Д., А.А. Егоров, Тютюкова Ю.Б., Аладьев Н.А., Баринов С.М. Материаловедение, 2011, 2, 44-48.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКСИДА ГАЛЛИЯ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ INFLUENCE OF GALLIUM OXIDE CONCENTRATION ON THE PROPERTIES OF TRANSPARENT CERAMICS BASED ON MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL

Ульянова А.В., Сенина М.О., Лемешев Д.О.

Ulyanova A.V., Senina M.O., Lemeshev D.O.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл.9, e-mail: gum.e@eandex.ru

На сегодняшний день активно развивается производство оптически прозрачной керамики. Это связано с применением керамических изделий в оборонной промышленности в качестве забрал для шлемов и броневых окон гражданского и военного техники, а также для изготовления линз для лазеров, приборов ночного видения.

В настоящее время активно применяются технологии получения прозрачной брони на основе оксинитрида алюминия (AlON) и оксида алюминия, также называемого сапфиром, которые обладают превосходными функциональными свойствами. Но данный процесс производства изделий из этих материалов требует больших финансовых и энергетических затрат из-за использования дорогостоящего оборудования и высоких температур в процессе получения [1,2].

Во второй половине прошлого столетия была синтезирована алюмомагниева шпинель MgAl₂O₄ (АМШ), которая по своим свойствам не уступает AlON и сапфиру, которые являются аналогами. На данный момент прозрачная поликристаллическая керамика на основе алюмомагниева шпинели является одним из наиболее выгодных материалов для изготовления прозрачной брони, ввиду изотропности своей структуры, что дает возможность достичь высокой степени светопропускания до 95 % в видимой области спектра; невысокой, по сравнению с металлами, плотностью (3,58 г/см³), одновременно имея отличные механические характеристики; также получение материала отличается простотой в сравнении с изготовлением путем выращивания монокристаллов из расплава [3].

Целью работы являлось исследование влияния концентрации и способа введения спекающей добавки оксида галлия, а также температуры обжига на свойства керамики на основе алюмомагниева шпинели, полученной методом обратного гетерофазного соосаждения.

Технологическая схема включает в себя:

1. Синтез порошка АМШ
2. Введение спекающей добавки
3. Введение ВТС

4. Полусухое прессование при 100МПа
5. Обжиг на воздухе при 1100 °С
6. Обжиг в вакууме при 1700 и 1750°С

Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия строго стехиометрического состава, $MgAl_2(OH)_8$, являющиеся прекурсорами алюмомагнезиальной шпинели, синтезированы методом обратного гетерофазного соосаждения, поскольку данный метод не требует применения специального оборудования и высоких температур, а также характеризуется относительно коротким временем проведения реакции. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали водные нитраты алюминия и магния ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$), взятые в соотношении 50:50 мол. % в пересчете на оксиды.

С целью определения температуры термообработки прекурсора был проведен дифференциально-термический анализ, результаты которого представлены на рисунке 1.

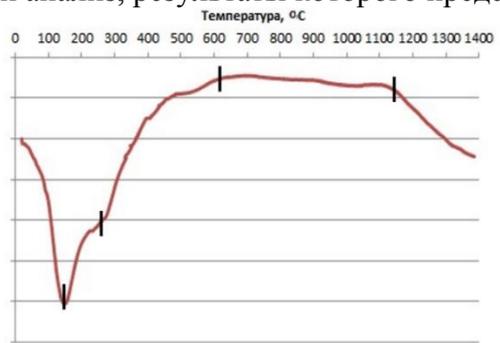


Рис. 1 ДТА прекурсора шпинели, полученного методом обратного гетерофазного соосаждения

По данным этой дифференциально-термического мы можем предположить, что 1 пик (150 °С) – удаление физически связанной воды; 2 пик (270 °С) – удаление химически связанной воды; 3 пик (610 °С) – начало образования шпинели; 4 пик (1150 °С) – окончание образования шпинели.

На основании результатов дифференциально-термического анализа подобрана оптимальная температура синтеза порошка прекурсора для получения фазы АМШ, равная 1200 °С. Выбор метода синтеза и температуры обжига подтверждается данными рентгенофазового анализа: соединение стехиометрического состава алюмомагнезиальной шпинели - единственной кристаллической фазы (рис.2).

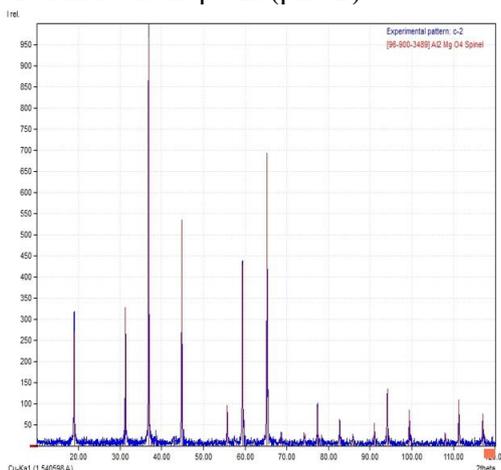


Рис. 2 Дифрактограмма $MgAl_2O_4$, полученной при 1200 °С

На рисунке 3 (а,б) представлены результаты сканирующей электронной микроскопии фотографиями микроструктуры порошка прекурсора и шпинели.

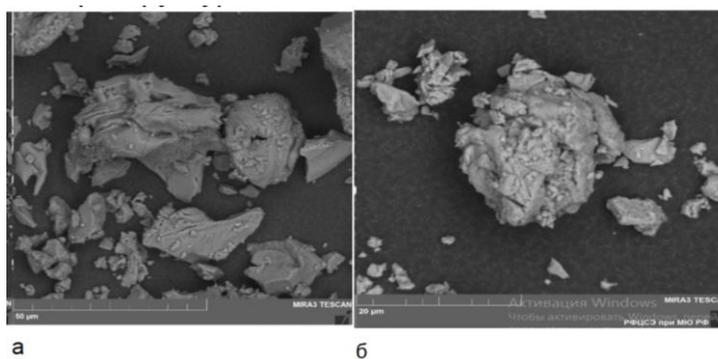


Рис. 3. Фотографии микроструктуры порошка а) прекурсора, б) шпинели

Как видно из рисунков, прекурсор и шпинель имеют полифракционный состав с частицами разной формы и размеров. В результате такого состава в материале могут образоваться поры.

Для снижения пористости в качестве добавки выбран оксид галлия, поскольку он способствует возникновению вакансий при образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели, что улучшает спекание. Добавка вводилась в количестве 5 и 7 мол. %, в порошок шпинели мокрым способом, с различием методов введения: непосредственно в прекурсор и в синтезированную шпинель. Формование полуфабрикатов осуществлялось методом полусухого прессования при давлении прессования 100 МПа. Удаление ВТС проведено при температуре 1100 °С, а обжиг образцов – при температуре 1700 и 1750 °С в вакууме с временем выдержки 3 часа.

Данные рентгенофазового анализа (рис.4) подтверждают образование соединения оксида галлия и алюмомагниевого шпинели переменного состава.

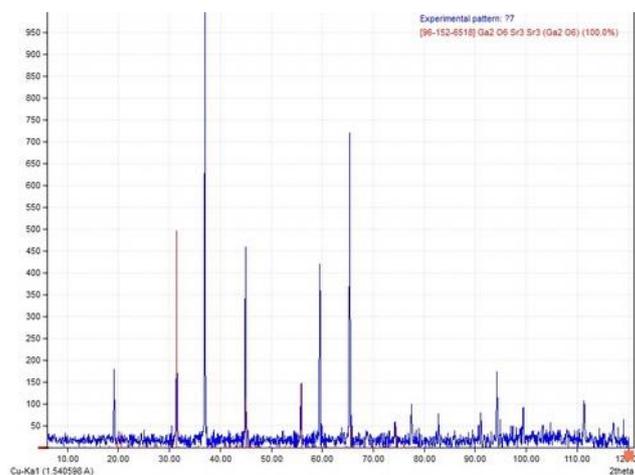


Рис. 4. Дифрактограмма твердых растворов Ga_2O_3 в $MgAl_2O_4$

Вводимая легирующая добавка не выделяется в виде самостоятельной фазы, что позволяет предположить образование твердого раствора замещения в решетке алюмомагнезиальной шпинели.

Высокая дисперсность полученных порошков обеспечивает их активность к спеканию, что может приводить к припеканию частиц и способствовать процессу агрегации уже на начальных стадиях обжига прессовок. Целесообразным является проведение синтеза твердых растворов при более высоких температурах.

В результате проведенных исследований были получены следующие данные о свойствах обожженных образцов при температуре 1700 °С

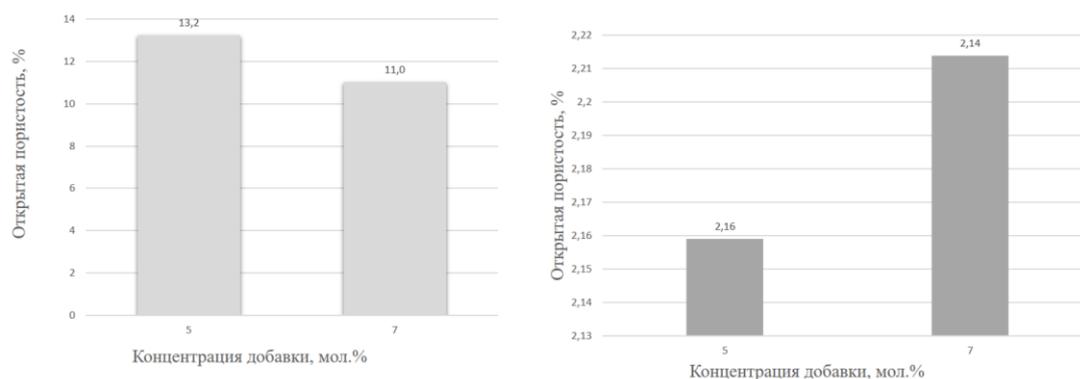


Рис.5. Свойства образцов при температуре обжига 1700 °С.

Проанализировав графики, можно выделить лучшие показатели средней плотности, открытой пористости при введении 7 мол. % оксида галлия (рис.5.)

Далее были исследованы свойства образцов разными методами введения добавки с концентрацией 7 мол.% – в прекурсор и в синтезированную шпинель при температуре 1700 и 1750 °С По результатам проведенных анализов выявлено, что увеличение температуры обжига приводит к значительному улучшению свойств керамики. Таким образом, лучшие свойства изделий подтвердились при повышении температуры обжига (рис.6.).

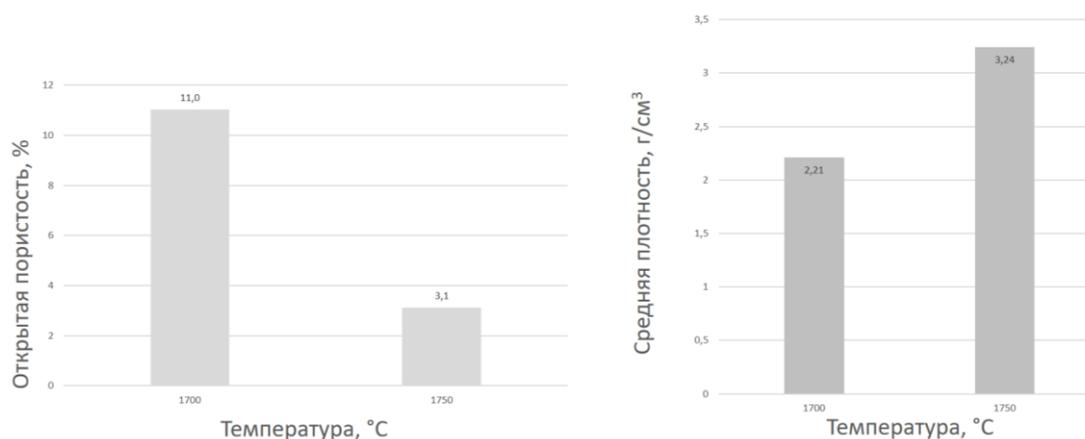


Рис. 6. Сравнения свойств образцов при температурах обжига 1700 и 1750 °С

На рисунке 7 представлена микроструктура образца 7 мол. % оксида галлия, обожженных при температуре 1750 °С. В результате повышения температуры спекания были получены образцы с однородной структурой, включающей небольшое количество межкристаллических и внутрикристаллических пор.

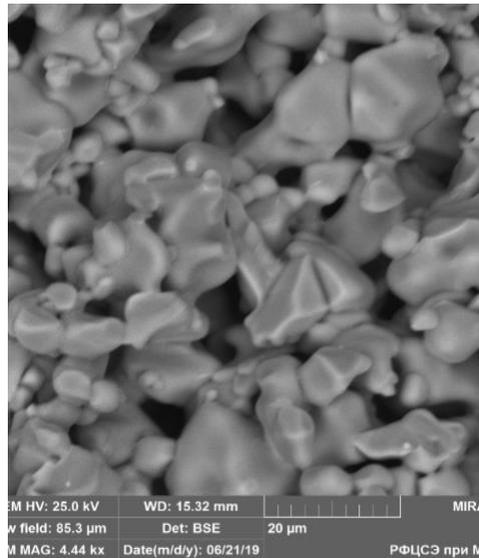


Рис.7 Микроструктура керамики из АМШ с добавкой Ga_2O_3 , $T_{обж}=1750\text{ }^{\circ}C$

На рис. 8 представлены фотографии образцов керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия в количестве 7 мол. %.

Светопропускание материала была измерена на спектрометре SHIMADZY UV-3600 на образцах с различным типом введения добавки. Графики представлены на рис.9 (а, б).



Рис.8 Фотография образца керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия

Из графиков видно, что при концентрации добавки 7 мол. %, введенной разными способами, при температуре обжига до $1750\text{ }^{\circ}C$, что у образца полученного методом введения добавки в шпинель светопропускания образцов выше.

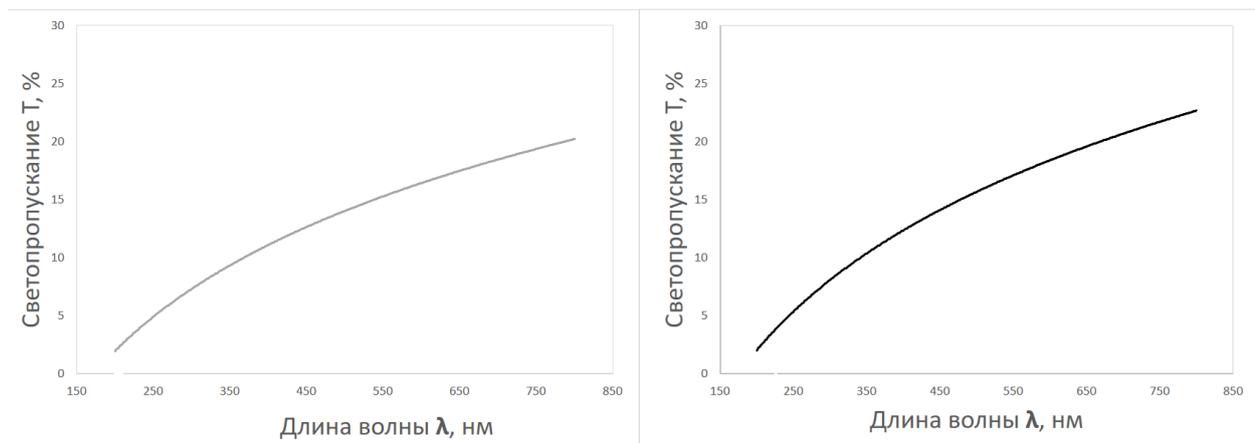


Рис.9 Зависимость светопропускания от длины волны, образца 7 мол. % оксида галлия, введенного а) в прекурсор, б) в шпинель

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Алюмомагниева шпинель является перспективным материалом для создания оптически прозрачной керамики, поскольку обладает высокими оптическими, механическими и инертными по отношению к агрессивным средам свойствами, а также

- характеризуется изотропностью структуры, в результате чего можно добиться высокого светопропускания, и доступностью сырья.
2. Лучшие показатели открытой пористости и средней плотности наблюдаются при добавлении 7 мол. % оксида галлия, введенного после синтеза шпинели. При введении добавки в прекурсор – качество образца ниже.
 3. С увеличением температуры обжига с 1700 до 1750 °С значения открытой пористости уменьшились, что говорит о благоприятном влиянии повышения температуры обжига на свойства керамики из алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида галлия при введении ее в синтезированную шпинель.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Е.С. Лукина (Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 3. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика. 1996.– №7.
2. Лукин Е. С., Попова Н. А., Глазачев В. С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н. А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - № 3. - С. 24-36.
3. Легкие баллистические материалы: пер. с англ. / под ред. А. Бхатнагара. – М.: Техносфера, 2011. - 392 с.

ВЛИЯНИЕ ТАНТАЛА НА СВОЙСТВА ПРИ КРАТКОВРЕМЕННОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ 12%CR-3%CO-0.07%TA МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН

EFFECT OF TANTALUM ON SHORT-TERM CREEP OF A 12%CR-3%CO-0.07%TA MARTENSITIC STEEL FOR STEAM BLADES

Федосеева А.Э., Никитин И.С.

Ph.D. Fedoseeva A.E., Nikitin I.S.

¹ Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
fedoseeva@bsu.edu.ru

9-12%-хромистые мартенситные стали являются перспективным материалом для изготовления элементов котлов и паропроводов новых энергоблоков, работающих на суперсверхкритических параметрах пара (температура острого пара 600-620°С, давление 35 МПа, эффективность до 44%) [1,2]. Высокое сопротивление ползучести этих сталей связано с дисперсией наноразмерных карбонитридов MX (где М означает V и/или Nb, а X – С и/или N). Карбонитриды MX обладают высоким сопротивлением к укрупнению в условиях выдержки при повышенных температурах [2-6]. Наноразмерные карбонитриды MX равномерно по объему матрицы, выступают в качестве препятствий для перестройки свободных дислокаций в низкоэнергетические конфигурации либо встраивания свободных дислокаций в уже существующие дислокационные реечные границы [2-6]. Дисперсионное упрочнение от этих частиц вносит существенный вклад в общее упрочнение 9-12%Cr мартенситных сталей, стабилизируя тонкую реечную мартенситную структуру в условиях эксплуатации [1,2,5]. Однако, карбонитриды MX являются неравновесной фазой, и в процессе эксплуатации замещаются равновесной Z-фазой (CrVN), размер которой может достигать нескольких микрон. Замещение карбонитридов MX на Z-фазу становится возможным, поскольку основной металлический состав Z-фазы схож с составом карбонитридов MX [3]. В 11%Cr сталях Z-фаза преимущественно располагается по границам исходных аустенитных зерен и/или по границам пакетов. Это увеличивает расстояние между частицами в процессе ползучести, что может быть важной причиной преждевременной потери прочности при ползучести 11% Cr сталей после относительно коротких испытаний на ползучесть (<15 000 час) [4,5]. В сталях нового поколения часто замещают часть ниобия и/или ванадия на тантал. Добавление тантала должно обеспечить трехфазное разделение карбонитридов MX (где М

означает металл типа Nb, V, Ti и/или Ta, а X – углерод и/или азот) на частицы NbX, обогащенные ниобием, VX, обогащенные ванадием, и TaX, обогащенные танталом, чтобы замедлить замещение мелких наноразмерных MX частиц крупными частицами Z-фазой. Таким образом, добавление тантала в микроструктурный дизайн 9-12%Cr сталей стабилизирует структуру троостита отпуска в процессе выдержки при высоких температурах, что должно положительно сказываться и на свойствах при ползучести.

Исследуемая 12%Cr-3%Co-0,07%Ta сталь была выплавлена в Институте черной металлургии (Institut für Eisenhüttenkunde (IENK)), г. Аахен, Германия в вакуумно-индукционной печи, что позволило получить низкое содержание таких элементов, как N, Mn, Ni, S, P и Al и высокое содержание бора. Для выявления влияния тантала было проведено сравнение механических свойств и структурных изменений со сталью типа 12%Cr-4%Co, не содержащей тантал в своем составе. Химические составы изучаемых сталей представлены в табл. 1. Термическая обработка двух сталей включала в себя нормализацию с температур (1050±10)°C для 12%Cr-4%Co стали и (1070±10)°C для 12%Cr-3%Co-0,07%Ta, время выдержки 1 час, охлаждение на воздухе, и последующий отпуск в течение 3 часов при температуре (770±10)°C для обеих сталей, охлаждение на воздухе. Разная температура аустенизации была выбрана таким образом, чтобы обеспечить одинаковый размер исходного аустенитного зерна для обеих сталей. Плоские образцы с длиной рабочей части 25 мм и поперечным сечением 7×3 мм² и цилиндрические образцы с длиной рабочей части 60 мм и диаметром 6 мм были испытаны на длительную прочность при температуре 650°C при приложенных напряжениях, варьируемых от 180 МПа до 120 МПа с шагом 20 МПа. Исследования структуры были выполнены с использованием оптического микроскопа Olympus GX71 с программами для количественного анализа изображения, просвечивающего электронного микроскопа JEM JEOL–2100 (ПЭМ), оснащенного энерго-дисперсионной приставкой INCA для определения локального химического состава частиц и твердого раствора и сканирующего электронного микроскопа Quanta 600FEG (СЭМ).

Химические составы изучаемых 12%Cr-3%Co-0,07%Ta и 12%Cr-4%Co сталей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химические составы изучаемых сталей

Плавка	C	Cr	Co	Mo	W	V	Cu	Nb	B	N	Ta
12%Cr-4%Co	0.09	11.3	3.9	0.63	2.4	0.24	0.78	0.07	0.009	0.003	-
12%Cr-3%Co-0.07%Ta	0.11	11.4	3.0	0.62	2.5	0.23	0.76	0.04	0.01	0.003	0.07

На рис. 1 представлены изображения исходной структуры исследуемых 12%Cr-3%Co-0.07%Ta (а,в) и 12%Cr-4%Co стали (б,г) перед испытанием на длительную прочность, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и углеродных реплик, после термической обработки.

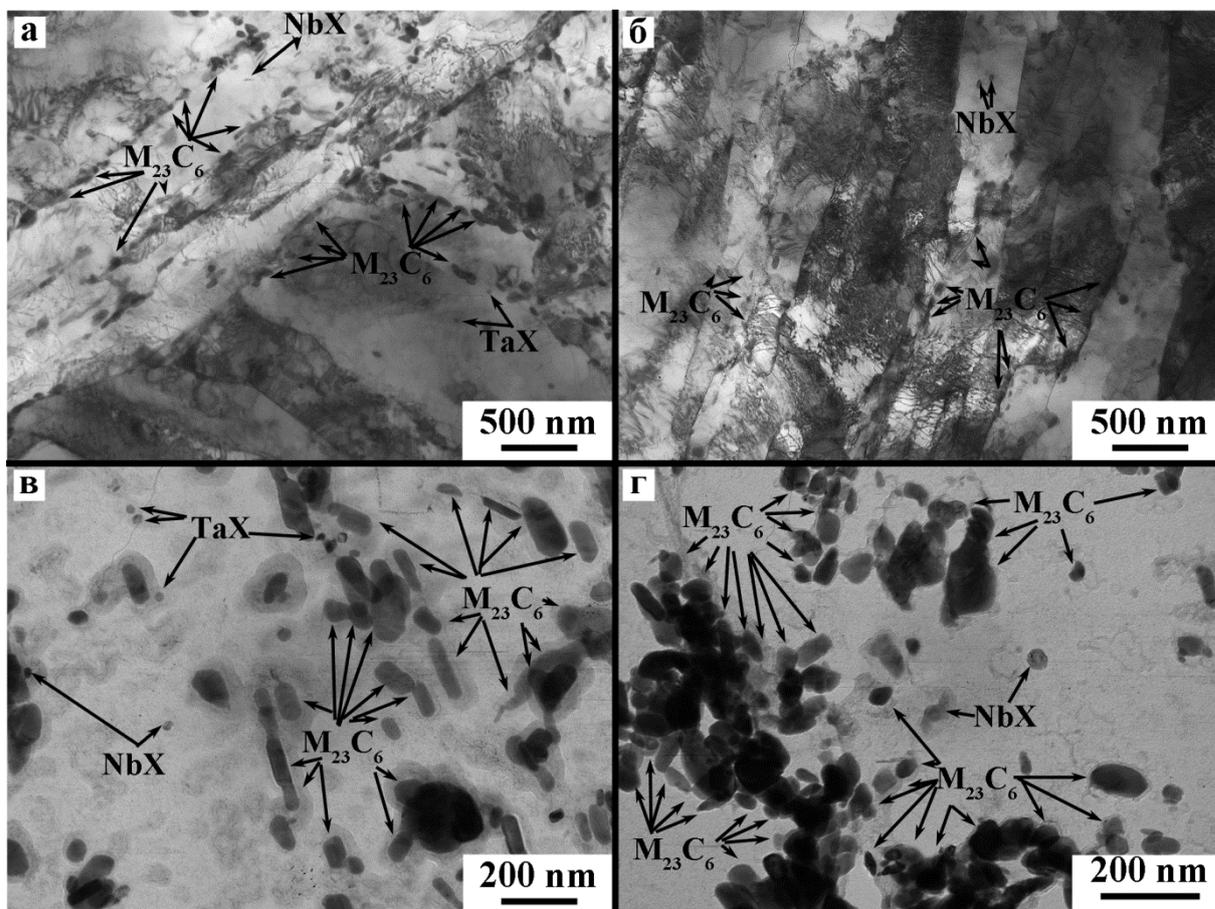


Рис.1 Исходные структуры изучаемых 12%Cr-3%Co-0.07%Ta (а,в) и 12%Cr-4%Co стали (б,г) перед испытанием на длительную прочность, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг (а,б) и углеродных реплик (в,г).

Размер исходного аустенитного зерна после нормализации с 1050°C для 12%Cr-4%Co стали и 1070°C для 12%Cr-3%Co-0,07%Ta стали составил около 50 мкм для обеих сталей. Исходная структура представляет собой речную структуру троостита отпуска. Средний размер мартенситных реек составляет около 300 нм в обеих сталях. Высокая плотность дислокаций ($\sim 2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$) была обнаружена внутри мартенситных реек. Границы исходных аустенитных зерен, пакетов, блоков и мартенситных реек декорированы частицами карбидов $M_{23}C_6$, обогащенные Cr, Fe и W, в обеих сталях (рис. 1). Средний размер частиц $M_{23}C_6$ по границам исходных аустенитных зерен и мартенситных реек составил около 50-70 нм для обеих сталей. Существенным различием между структурами изучаемых сталей является обнаруженные частицы карбонитридов MX, обогащенные танталом, в 12%Cr-3%Co-0,07%Ta стали внутри мартенситных реек (рис. 1а,в). Средний размер тантал-обогащенных карбонитридов MX составил около 50 нм. Также внутри мартенситных реек различимы частицы карбидов NbC со средним размером 40 нм.

Механическое поведение при кратковременной ползучести изучаемых сталей представлено на рис. 2.

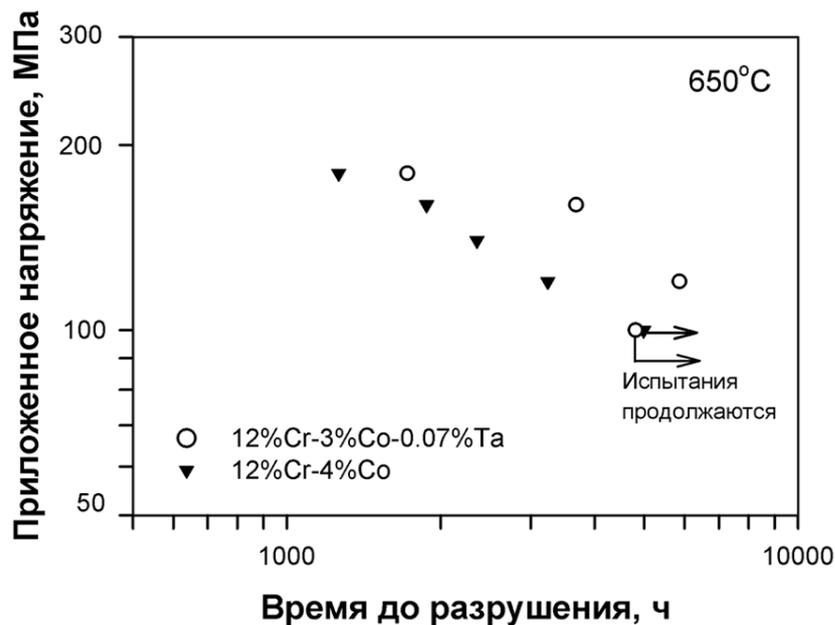


Рис.2 Зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения после испытаний на длительную прочность при 650°C.

Из рис. 2 видно, что добавление тантала в микроструктурный дизайн 12%Cr мартенситной стали привело к значительному повышению сопротивления кратковременной ползучести в условиях 650°C/180-120 МПа. Так, время до разрушения Та-содержащей 12%Cr-3%Со стали в два раза выше, чем в 12%Cr-4%Со стали, не содержащей тантал в условиях ползучести 650°C/160 МПа и 650°C/120 МПа. Отметим, что испытания в условиях 650°C/100 МПа продолжаются для обеих сталей, время до разрушения составляет >5000 часов на настоящий момент для обеих сталей.

Предположительной причиной такого повышения сопротивления ползучести выступает дополнительное дисперсионное упрочнение от тантал-содержащих частиц карбонитридов МХ, приводящее к стабилизации дислокационной структуры в процессе ползучести, а также замедление процесса образования частиц Z-фазы.

Работа выполнена за счет гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Конкурс - МК-2019) (соглашение № 075-15-2019-1165). Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»» за предоставленное оборудование для проведения механических испытаний и структурных исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Kern T.U., Staubli M., Scarlin B. The European efforts in material development for 650°C USC power plants – COST522 // ISIJ International, 2002, V. 42. Pp. 1515-1519.
- Abe F., Kern T.U., Viswanathan R. Creep-resistant steels. Woodhead: Publishing, Cambridge, 2008. 800 p.
- Danielsen H.K., Di Nunzio P.E., Hald J. Kinetics of Z-phase precipitation in 9 to 12 pct Cr steels // Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, V. 44A. Pp. 2445–2452.
- Strang A., Vodarek V. Z phase formation in martensitic 12CrMoVNb steel // Journal of Materials Science & Technology, 1996, V. 12. Pp. 552–556.
- Suzuki K., Kumai S., Kushima H., Kimura K., Abe F. Heterogeneous recovery and precipitation of Z-phase during long term creep deformation of modified 9Cr-1Mo steel // Tetsu-to-Hagane, 2000, V. 86. P. 550–557.
- Suzuki K., Kumai S., Kushima H., Kimura K. and Abe F. Precipitation of Z-phase and

СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ SiC/SiC_F, ПОЛУЧЕННЫХ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ СВС ПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ
PROPERTIES OF COMPOSITES SiC/SiC_f OBTAINED BY HOT PRESSING OF SHS OF SILICON CARBIDE POWDER

Фролова М.Г.¹, Каргин Ю.Ф.¹, Лысенков А.С.¹, Титов Д.Д.¹,
Ким К.А.¹, Истомина Е.И.², Перевислов С.Н.³, Закоржевский В.В.⁴
Frolova M.G., Kargin Yu.F., Lysenkov A.S.,

Titov D.D., Kim K.A., Istomina E.I., Perevislov S.N., Zakorzhevsky V.V.

¹Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук,
e-mail: frolovamarianna@bk.ru

²Россия, Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО Российской академии наук

³Россия, Санкт-Петербург, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

⁴Россия, Черноголовка, ФГБУН институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук

Высокие значения показателей физико-химических свойств карбидкремниевой керамики позволяют широко применять ее в различных областях науки и техники – машиностроение, оборонная, химическая, металлургическая промышленности, а также в качестве режущего инструмента, нагревательных элементов и абразивов. Однако, ввиду склонности к хрупкому разрушению и низкой способности сопротивляться ударным нагрузкам, монокристаллическая керамика на основе карбида кремния имеет существенные ограничения для использования в условиях вибраций, механических и тепловых ударов [1].

Низкие характеристики трещиностойкости монокристаллической керамики могут быть улучшены с помощью армирующих компонентов в виде волокон, тканей и висцеросов. Сочетание керамической матрицы и армирующих компонентов позволяет получить керамоматричные композиты с высоким уровнем физико-химических свойств [2].

Исходными компонентами в работе были использованы порошки карбида кремния, спекающая добавка ИАГ и волокна SiC. Наноразмерные порошковые частицы карбида кремния, полученные методом СВС в ИСМАН РАН г. Черноголовка, образуют сферические агрегаты размером 1-3 мкм.

Ввиду наличия высокой доли ковалентной связи Si-C, уплотнение карбидкремниевой керамики сложно реализуется без участия спекающих добавок. В качестве спекающей добавки была выбрана наиболее часто используемая смесь оксидов Y₂O₃-Al₂O₃ в соотношении 3:5, образующих в процессе спекания иттрий-алюминиевый гранат.

Армирующие компоненты получали методом силицирования углеродной ткани парами SiO при температуре 1400 °С в установке на основе вакуумной печи [3]. Полученную ткань, состоящую из непрерывных волокон SiC, диаметр которых составляет 5 мкм, механически измельчали до размера 1-2 мм. Содержание волокон в образцах варьировали от 3 до 10 масс. %.

Смешение исходных компонентов производили в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Формование образцов осуществляли методом одностороннего полусухого прессования. Спекание проводили методом горячего прессования в среде аргона при 1850 °С в течение 30 минут.

Были изучены физико-химические свойства полученных плотноспеченных композитов (рис.1).

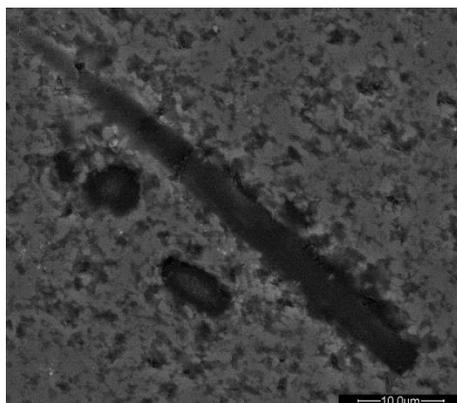


Рис. 1. СЭМ композита на основе карбида кремния, армированного волокнами SiC, полученными методом силицирования углеродной ткани парами SiO.

Установлено, что при увеличении содержания армирующих волокон SiC, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO, в образцах карбидкремниевой керамики прочностные характеристики композитов повышаются, и при содержании волокон 10 масс.%, значения прочности при изгибе составляют 633 МПа (для неармированных образцов 390 МПа), а коэффициент трещиностойкости до $5,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ (для неармированных образцов $4,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$)

Работа проводилась при финансовой поддержке программы УМНИК №14009ГУ/2019.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Гаршин А. П. и др. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (обзор) //Новые огнеупоры. – 2017. – №. 4. – С. 20-35.
2. M. G. Frolova, Yu. F. Kargin, A. S. Lysenkov, S. N. Perevislov, D. D. Titov, K. A. Kim, A. V. Leonov, E. I. Istomina, P. V. Istomin and M. V. Tomkovich. Silicon carbide ceramics reinforced SiC fibers // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 525 (2019).
3. Получение текстильного материала, состоящего из волокон SiC. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С. Неорганические материалы. 2018. Т. 54. №8. С. 831-838

ЗЕРНОГРАНИЧНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМАЧИВАНИЯ В СПЛАВЕ EZ33A НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ MG-ZN GRAIN BOUNDARY WETTING PHASE TRANSITION IN EZ33A ALLOY BASED ON MG-ZN SYSTEM

Цой К. В.¹, Страумал А. Б.¹

Tsoy K. V.¹, Straumal A. B.¹

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела РАН, key_tsoy@issp.ac.ru

EZ33A представляет собой высокотемпературный магниевый сплав для литья в землю и в кокиль. Он имеет низкий вес, высокую прочность, прекрасные литейные свойства, отливки высокой плотности, а также сопротивление ползучести при температуре до 250°C. Используется данный сплав, в основном, в авиационной и космической промышленности и в медицине. Но при всех достоинствах применение сплава EZ33A все же сильно ограничено низкими показателями механических свойств в диапазоне комнатных температур. В

особенности это касается низкой пластичности [1, 2].

Перед нами стояла цель, исследовать фазовое превращение смачивания на границах зерен данного сплава и узнать, как же данное явление влияет на его механические свойства.

Для этого слиток магниевого сплава был нарезан на небольшие образцы толщиной ~2мм. Чтобы они не окислялись при атмосфере, все образцы были запаяны в вакуумированные кварцевые ампулы. Далее проводилась серия экспериментальных отжигов при разных температурах в течение от 30 минут до 2 часов. После металлографической подготовки образцы исследовались с помощью методов оптической микроскопии, рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии. Для определения влияния температуры отжигов на механические свойства проводились измерения твердости структурных составляющих всех отожженных образцов. При помощи полученных и проанализированных данных мы пришли к выводу, что в системе протекает фазовый переход смачивания границ зерен жидкой фазой. Было показано, что изменение структуры смачивания существенно влияет на механические свойства исследуемого литейного сплава. На основании этих данных предложена специальная последовательность термообработки заготовок из сплава EZ33A в процессе производства деталей для получения выгоды от более пластичного состояния сплава при меньшей степени смоченности границ зерен матричной фазы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Krzysztof Bryła, Jerzy Morgiel, Marek Faryna, Kaveh Edalati, Zenji Horita. Effect of high-pressure torsion on grain refinement, strength enhancement and uniform ductility of EZ magnesium alloy, *Materials Letters* 212 (2018) 323–326.
2. Krzysztof Bryła, Maciej Krystian, Jelena Horiky, Bernhard Mingler, Krzysztof Mroczka, Paweł Kurtyka, Lidia Lityńska-Dobrzyńska. Improvement of strength and ductility of an EZ magnesium alloy by applying two different ECAP concepts to processable initial states. *Materials Science & Engineering A* 737 (2018) 318–327.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ БАРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ MODIFICATION OF BARIUM ALUMINOSILICATE GLASS-CERAMICS WITH ZIRCONIUM OXIDE ADDITIVES

Чайникова А.С., Ковалева В.С., Забелин Д.А., Беляченков И.О., Модин С.Ю.
Ph.D. Chaynikova A.S., Kovaleva V.S., Zabelin D.A., Belachenkov I.O., Modin S.Y.
*Россия, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных
материалов» ГНЦ РФ, lab13@viam.ru*

Одной из важнейших задач современного материаловедения является создание материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и агрессивных сред. Большой интерес с этой точки зрения представляет барийалюмосиликатная стеклокерамика. Это связано с тем, что основная фаза, кристаллизующаяся в данной системе – моноклинный цельзиан ($BaAl_2Si_2O_8$) характеризуется низкой плотностью ($3,39 \text{ г/см}^3$) и высокой температурой плавления – 1760°C . Однако низкая трещиностойкость (критический коэффициент интенсивности напряжений: $< 2,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) существенно ограничивает применение данных материалов. Возможным способом решения данной проблемы является модифицирование барийалюмосиликатной стеклокерамики различными наполнителями, то есть создание стеклокерамических композиционных материалов (СККМ) [1, 2].

Большой интерес среди наполнителей представляют частицы тугоплавких оксидов, в частности оксида циркония. Уникальность ZrO_2 заключается в его способности осуществлять локальный мартенситный фазовый переход из тетрагональной в моноклинную фазу под действием растягивающих напряжений в области микроконцентраторов (микротрещин, на

границах частиц упрочняющих фаз и др.). При этом в процессе синтеза в объеме материалов необходимо обеспечить стабилизацию высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 , в том числе путем введения оксидов-стабилизаторов (Y_2O_3 , MgO , CeO). Локальный фазовый переход сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхности трещин. В результате существующие или вновь образовавшиеся микротрещины становятся стабильными при сохранении уровня внешней нагрузки. Данный эффект получил название трансформационного упрочнения [3, 4].

Работы по применению ZrO_2 в качестве армирующей фазы проводились еще в 80-х годах XX века на примере керамики на основе оксида алюминия и стеклокерамики магнийалюмосиликатного состава (кордиеритовой стеклокерамики). Так, например, в работе [3] было показано, что введение 10-15 % (по объему) Y_2O_3 -стабилизированного (2,2-2,5 мол.% Y_2O_3) ZrO_2 позволило повысить трещиностойкость кордиеритовой стеклокерамики более, чем на 50% при этом изменение диэлектрических свойств материала было незначительным. Армирование керамики на основе оксида алюминия частицами Y_2O_3 -стабилизированного (3 мол.% Y_2O_3) ZrO_2 в количестве 15 % (по массе) с применением золь-гель метода привело к увеличению ее K_{1C} и прочности при изгибе до $9,23 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и 856 МПа, соответственно, что в 2,4 и 1,3 раза выше по сравнению с исходной керамикой [4].

Наиболее перспективным способом получения модифицированной барийалюмосиликатной стеклокерамики является золь-гель метод, поскольку его применение позволяет получить материалы, характеризующиеся нанокристаллической структурой с равномерным распределением модифицирующих оксидов в матрице стеклокерамики, обеспечивающей более высокие значения их механических и термических свойств.

Таким образом, целью данной работы являлся синтез золь-гель методом барийалюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной добавками оксидов циркония (ZrO_2) в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия, и исследование влияния природы модифицирующего оксида на процессы гелеобразования, фазообразования и спекания материалов.

Для приготовления золь-гель растворов использовали состав, соответствующий стехиометрическому составу моноцельзиана ($BaO\cdot Al_2O_3\cdot 2SiO_2$, BAS) с добавками ZrO_2 в количестве 5-15 мас.% в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия (в количестве 3 мол.% от содержания ZrO_2 и HfO_2). Исходные растворы готовили путем последовательного добавления компонентов.

Изучение процессов гелеобразования растворов проводили путем построения кинетических кривых изменения вязкости с применением вискозиметра Брукфильда DV2TLV (США). Время гелеобразования определяли визуально методом Айлера – по отклонению мениска в течение 1 мин. при наклоне стакана с гелем под углом 45° . Изучение кинетических кривых изменения вязкости растворов в процессе гелеобразования (рис. 1) показало, что на всех кривых наблюдаются два участка. Первый, практически параллельный оси абсцисс, соответствует равномерному протеканию процессов гидролиза алколюлятов кремния и конденсации образующихся мономеров в димеры. Второй, характеризующийся интенсивным возрастанием вязкости, связан с протеканием реакции поликонденсации с образованием трехмерной сетчатой структуры посредством связей $\equiv Si-O-Si \equiv$.

Установлено, что введение модифицирующего оксида в количестве 5 мас.% способствует значительному сокращению времени гидролиза и конденсации. Это приводит к снижению общего времени гелеобразования с 380 ч до 23 ч (рис. 1б). Однако при повышении содержания до 15 мас.% данный эффект ослабевает. Присутствие оксида иттрия оказывает незначительное влияние на кинетику изменения вязкости.

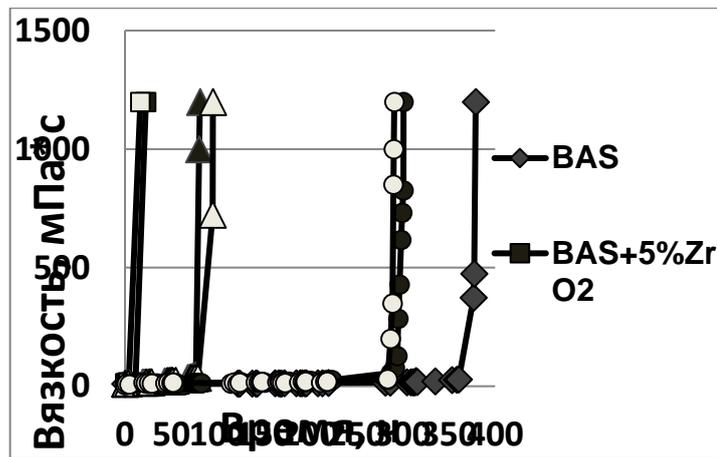


Рис. 1 Кинетические кривые изменения динамической вязкости в процессе гелеобразования растворов

После завершения процессов гидролиза и поликонденсации гели подвергали сушке. Изучение высушенных гелей методом ДСК/ТГ показало, что в диапазоне температур 100-1000 °С происходит удаление из них кристаллогидратной воды и растворителя, а также разложение неорганических остатков солей исходных элементов. Происходящие физико-химические превращения сопровождаются значительными потерями массы – порядка 45%, которые стабилизируются лишь в области температуры 1000°С. В интервале температур 1020-1450 °С наблюдается кристаллизация гелей с образованием моноклинного цельзиана путем последовательных превращений силикатов бария и гексагонального цельзиана. С введением тугоплавкого оксида циркония пики кристаллизации на термограммах образцов становятся размытыми, что затрудняет их идентификацию.

По результатам анализа данных ДСК высушенные гели подвергали кальцинации и высокотемпературной обработке при температурах 800°С и 1000°С, соответственно с последующим измельчением в планетарной мельнице до дисперсности 3 мкм.

Изучение кривых непрерывной линейной усадки образцов в процессе высокотемпературной обработки в интервале температур 25-1600 °С показало, что их спекание происходит за счет действия механизма вязкого течения и сопровождается усадкой порядка 7-13 % в интервале температур 1300-1600 °С. Максимальная скорость уплотнения достигается в интервале 1500-1600 °С. Установлено, что введение оксидов-модификаторов в стеклокерамику составов системы BAS в количестве до 10 мас.% приводит к интенсификации процесса спекания. Так, например, величина усадки, достигаемая в ходе уплотнения барийалюмосиликатной стеклокерамики, увеличивается в 1,7 раза – при введении 10 мас.% оксида циркония. Однако дальнейшее повышение концентрации оксида циркония, характеризующегося высокой температурой плавления (2715°С), до 15 мас.% приводит к смещению максимума скорости спекания в более высокотемпературную область.

Результаты изучения процесса спекания модифицированной стеклокерамики путем термообработки образцов в температурном интервале 1500-1650 °С согласуются с данными высокотемпературной дилатометрии. Так, показано, что введение оксида-модификатора в количестве до 10 мас.% способствует снижению открытой пористости барийалюмосиликатной стеклокерамики. При совместном введении оксидов циркония и иттрия данный эффект усиливается. Для образцов, содержащих до 10 мас.% добавки оксида циркония в присутствии и без оксида иттрия максимальная плотность может быть достигнута путем термообработки при 1550°С. Увеличение содержания ZrO₂ до 15 мас.% требует повышения температуры обжига до 1600°С.

Изучение полученных образцов методом РФА показало, что независимо от концентрации модифицирующего оксида после обжига при 1550°С основной фазой в образцах является моноцельзиан (m-BaAl₂Si₂O₈), что согласуется с ранее рассмотренными результатами ДСК кальцинированных порошков. Однако в большинстве составов присутствует также

метастабильная гексагональная модификация цельзиана ($h\text{-BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), которая становится преобладающей при повышении температуры до 1600°C . Согласно литературным данным фаза гексацельзиана является нежелательной для высокотемпературной стеклокерамики, поскольку характеризуется высоким значением ТКЛР ($\sim 8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и наличием полиморфного превращения в орторомбическую модификацию при температуре порядка 300°C , что сопровождается изменением объема на $\sim 3\%$ [5]. Таким образом, установлено, что температура обжига модифицированной барийалюмосиликатной стеклокерамики не должна превышать 1550°C . Так же было выявлено, что большой интерес представляет состав BAS системы, модифицированный 10 мас.% оксида циркония, введение которого привело к образованию только фазы моноцельзиана во всем температурном интервале термообработки (рис. 2). Установлено, что независимо от концентрации оксид циркония присутствует в стеклокерамике в моноклинной и тетрагональной модификаций.

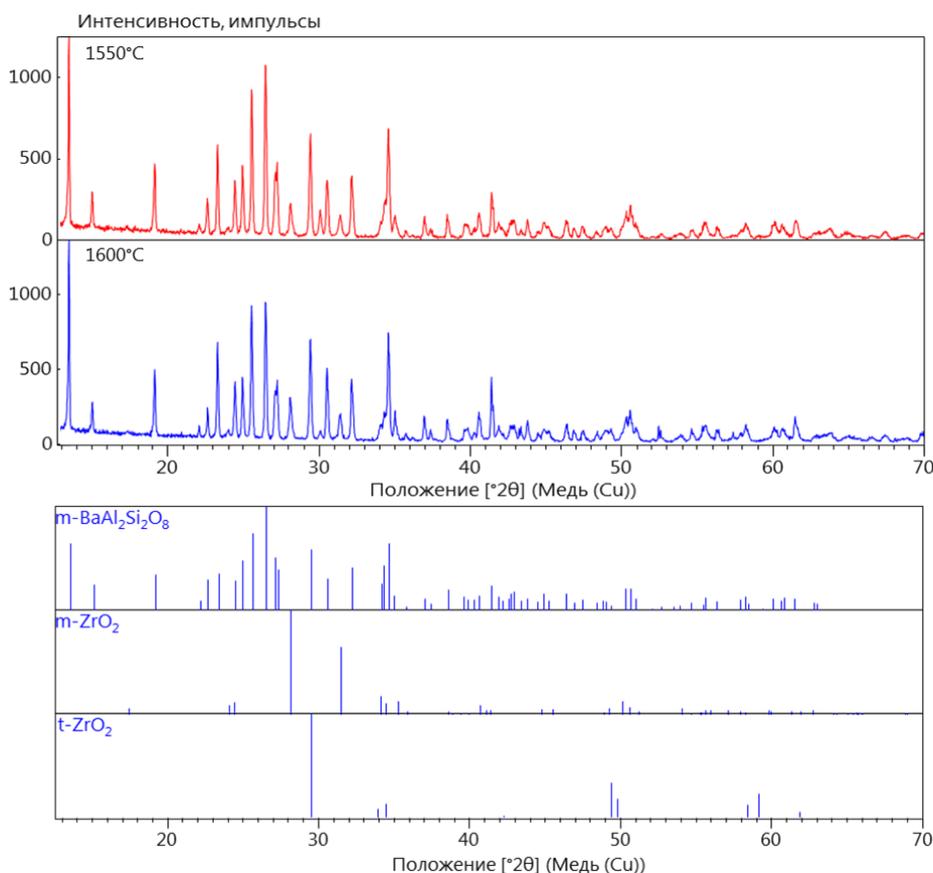


Рис.2 Результаты РФА образцов, содержащих 10 мас.% оксида циркония после обжига при 1550°C и 1600°C (m – моноклинный, t – тетрагональный)

Изучение методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3) показало, что все образцы независимо от концентрации модифицирующего оксида и температур термообработки (1550°C или 1600°C) характеризуются тонкозернистой структурой с наличием вытянутых зерен цельзиана, а также зерен оксида циркония. Размеры зерен составляют на уровне единиц микрометра и с повышением температуры термообработки несколько увеличиваются. Во всех образцах присутствуют поры с размерами от 1 до 10 мкм.

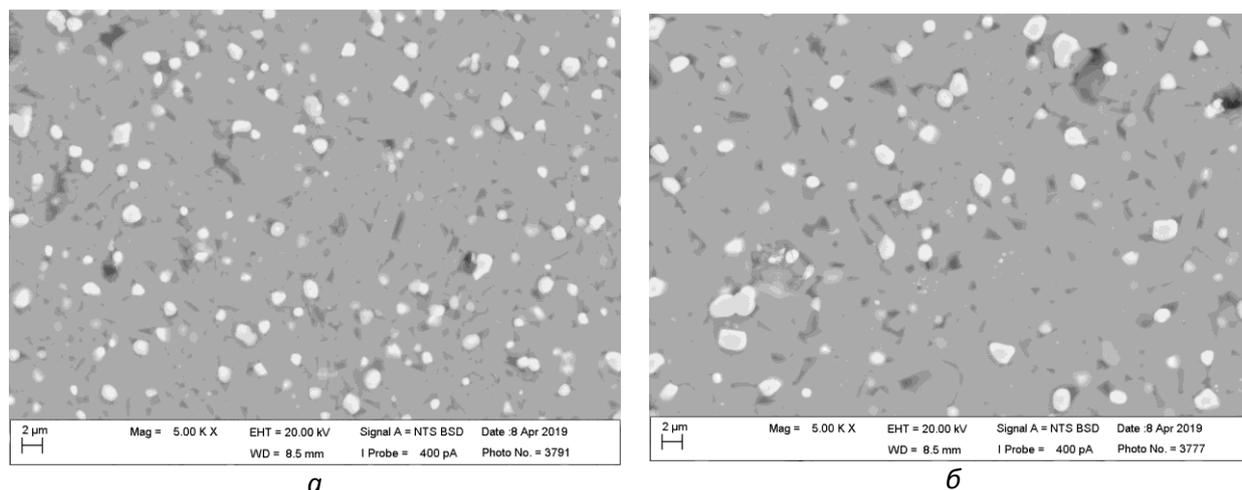


Рис. 3 Снимки сканирующей электронной микроскопии образцов стеклокерамики, модифицированных 10 мас.% оксида циркония, полученных путем обжига при 1550°C (а) и 1600°C (б)

По результатам исследования методом рентгеноспектрального анализа (рис. 4) установлено, что применение золь-гель метода позволило обеспечить равномерное распределение зерен оксида циркония в объеме образцов. Показано, что оксид иттрия также распределен по всему объему материалов, однако наблюдаются очаги его концентрации вблизи частиц оксида циркония. Это подтверждает действие Y_2O_3 как стабилизатора тетрагональной формы ZrO_2 в стеклокерамике.

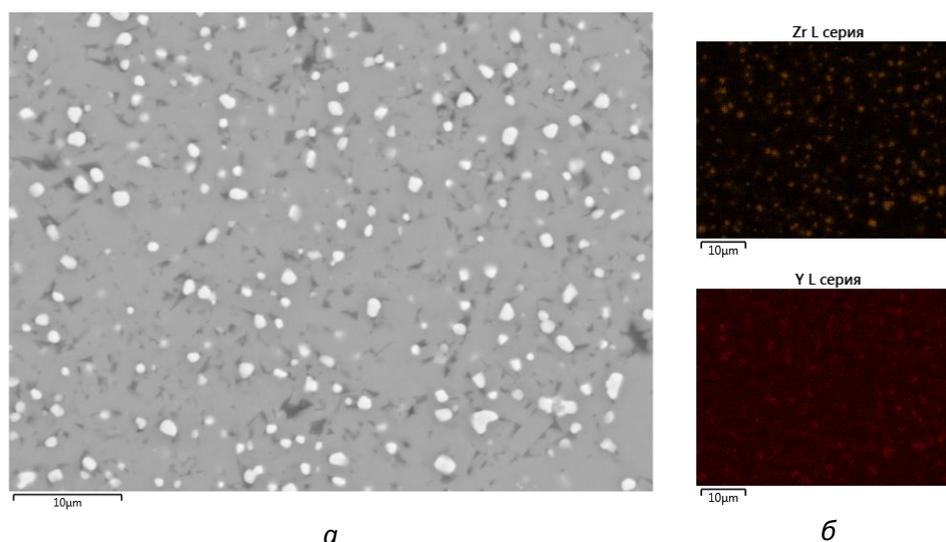


Рис. 4 Результаты изучения шлифов образцов стеклокерамики модифицированной 10 мас.% оксида циркония в присутствии оксида иттрия, полученных путем обжига при 1550°C, методами сканирующей электронной микроскопии (а) и рентгеноспектрального анализа (б)

Таким образом, в результате проведенных исследований золь-гель методом синтезирована барийалюмосиликатная стеклокерамика, модифицированная добавками оксида циркония (ZrO_2) в присутствии и без стабилизирующего оксида иттрия, и исследовано влияния концентрации модифицирующего оксида на процессы гелеобразования, фазообразования и спекания материалов.

Установлено, что введение модифицирующего оксида приводит к сокращению времени гелеобразования исходных растворов. В наибольшей степени данный эффект проявляется при введении малых количеств ZrO_2 (5 мас.%). Кристаллизация гелей происходит в интервале температур 1020-1450 °С с образованием моноклинного цельзиана путем последовательных превращений силикатов бария и гексагонального цельзиана. С введением тугоплавкого оксида циркония пики кристаллизации на термограммах образцов становятся размытыми, что

затрудняет их идентификацию.

Показано, что введение оксида-модификатора в количестве до 10 мас.% приводит к интенсификации процесса спекания барийалюмосиликатной стеклокерамики. При совместном введении оксидов циркония и иттрия данный эффект усиливается. Для образцов, содержащих до 10 мас.% добавки оксида циркония в присутствии и без оксида иттрия максимальная плотность может быть достигнута путем термообработки при 1550°C. Увеличение содержания ZrO₂ до 15 мас.% требует повышения температуры обжига до 1600°C. Однако по результатам РФА это является не допустимым, поскольку приводит к тому, что преобладающей во всех образцах становится нежелательная фаза гексацельзиана. За исключением состава, модифицированного добавкой 10 мас.% ZrO₂, для которого характерно присутствие только фазы моноцельзиана во всем температурном интервале термообработки.

Показано, что полученные образцы характеризуются мелкокристаллической структурой с размерами зерен на уровне единиц микрометра. Применение золь-гель метода позволило обеспечить равномерное распределение зерен оксида циркония в объеме образцов. Установлено, что в структуре материалов оксид иттрия преимущественно сконцентрирован вблизи частиц оксида циркония. Это подтверждает действие Y₂O₃ как стабилизатора тетрагональной формы ZrO₂ в стеклокерамике.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00325).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Beall G.H. Refractory glass-ceramics based on alkaline earth aluminosilicates // J. of the European Ceramic Society, 2009, № 29. P. 1211–1219.
2. Ye F., Liu L., Wang Y., Zhou Y., Peng B., Meng Q. Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass–ceramic composites // Scripta Materialia, 2006, № 55. P. 911–914.
3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2000. Vol. 83. P. 461–487.
4. Evans A.G., Cannon R.M. Toughening of brittle solids by martensitic transformation. Overview № 48 // Acta Metall, 1986. Vol. 34. No. 5. P. 761–800.
5. Narottam P. Bansal. SiC Fiber-Reinforced Celsian Composites. Handbook of Ceramic Composites Edited by Narottam P. Bansal. Kluwer academic publisher: Norwell, MA. 2005. 554 с.

О СВЯЗИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОВ С ПОКАЗАТЕЛЯМИ СОПРОТИВЛЕНИЯ УСТАЛОСТИ ON THE CONNECTION OF THE PHYSICAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF METALS WITH INDICATORS OF RESISTANCE TO FATIGUE

Шетулов Д.И.¹, Мыльников В.В.², Чернышов Е.А.¹, Кондрашкин О.Б.²

Doctor of Technical Sciences Shetulov D.I., Ph.D. Mylnikov V.V., Doctor of Technical Sciences Chernyshov E.A., Ph.D. Kondrashkin O.B.

¹ Россия, Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева, e-mail автора

² Россия, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет, e-mail mrmynikov@mail.ru

В представленной работе испытаниям на усталость подвергнуты чистые металлы (табл. 1) и проведен комплексный анализ влияния частоты циклического нагружения, величин энергии дефекта упаковки, гомологической температуры, структурных изменений и наклонов кривых усталости на циклическую прочность и долговечность цветных металлов с различными типами атомно-кристаллической решетки.

Проблема правильной оценки влияния частоты циклического нагружения на сопротивление усталости металлов и сплавов, помимо практического значения, представляет

собой большой теоретический интерес, поэтому привлекает внимание многих исследователей.

Таблица 1. Характеристики исследуемых материалов

№ п/п	Материал	Тип решетки	Энергия дефекта упаковки, мДж/м ²	Температура плавления		Степень чистоты, масс, %
				⁰ С	⁰ К	
1	2	3	4	5	6	7
1	Лантан	ГП	100	920	1193	98,6
2	Висмут	Ромбическая	150-200	269	542	99,9996
3	Никель	ГЦК	150	1452	1725	99,9999

Результаты экспериментов и их обсуждение:

Испытания лантана на усталость, который характеризуется средними значениями энергии дефекта упаковки и гомологической температуры, показали у него с ростом частоты циклического нагружения снижение циклической прочности. При этом происходит довольно резкое увеличение наклона кривых усталости ($\text{tg } \alpha_w$) к оси количества циклов в область увеличения скорости деформирования. Это связано с чрезвычайно сильным окислением на воздухе с образованием рыхлой окисной плёнки. Увеличение частоты циклического нагружения приводит к интенсивному нарушению поверхностной рыхлой плёнки, что усиливает вероятность зарождения трещин. Большой разброс экспериментальных данных, при пониженной частоте циклов нагружения показывает низкую усталостную стабильность лантана, что представлено малым значением коэффициента корреляции.

У висмута при увеличении частоты нагружения циклическая прочность возрастает, при этом наклон $\text{tg } \alpha_w$ уменьшается. Сравнение микроструктур, показывает, что в случае низкочастотного спектра нагружения полос скольжения больше - они располагаются плотнее и охватывают большее количество зерен, наблюдаются микротрещины в полосах скольжения и трещины по границам зерен на ранних стадиях нагружения при $N=290$ циклов, в то время как в случае увеличения частоты циклов до 46,7 Гц при $N=1000$ циклов повреждаемость поверхности имеет совсем другой вид - полосы скольжения развиты слабо и расположены менее плотно друг к другу. Здесь нужно обратить внимание на то, что при этом число циклов больше, а повреждаемость меньше. Такие структурные изменения скорее всего связаны с доминирующей ролью высокого значения гомологической температуры по сравнению со средней величиной энергии дефекта упаковки свойственных висмуту, где определяющим становится время нахождения под нагрузкой в каждом цикле, которое при низкой частоте значительно увеличивается. Удовлетворительная стабильность сопротивления знакопеременному нагружению отмечается только при увеличении частоты циклов до 46,7 Гц выраженная соответствующим коэффициентом корреляции.

У никеля с увеличением частоты циклов нагружения наблюдается увеличение циклической прочности, однако, при частотах испытания, равных 100 и 233,3 Гц, кривые усталости не расходятся, по при этом наблюдается значительный разброс экспериментальных данных при частоте 100 Гц и проявляется в достаточно нестабильном поведении материала, по отношению к испытаниям при более низкой и высокой частотах эксперимента, выраженный пониженным значением коэффициента корреляции. С ростом циклической прочности величина тангенса наклона кривой усталости уменьшается. Для никеля характерно то, что при более низкой частоте полосы скольжения развиты более сильно, т.е. они расположены более плотно друг к другу по сравнению с испытаниями при более высоких частотах. У никеля с ростом частоты циклов нагружения повреждаемость поверхности (образование широких полос скольжения в зернах) уменьшается. При сравнении экспериментальных данных, полученных при мало различающихся напряжениях достигается эквивалентная интенсивность полос скольжения при условии, если $\sigma = 217$ МПа, $\omega = 46,7$ Гц, $N = 10000$ циклов и $\sigma = 191$ МПа, $\omega = 100$ Гц, $N = 200000$ циклов, т.е. при более высокой частоте

долговечность значительно больше, чем при низкой частоте ω . Полосы скольжения в никеле прямолинейны и располагаются у границ соседних зерен согласованно. Зародившиеся на определенной стадии полосы скольжения распространяются сразу на весь поперечник зерна и в дальнейшем их количество практически не увеличивается, но они становятся более развитыми. Никель, имеет среднее значение энергии дефекта упаковки и невысокую гомологическую температуру. Поверхность этих материалов повреждается сильно. Полосы скольжения в никеле прямолинейны и располагаются у границ соседних зерен согласованно. Зародившиеся на определенной стадии полосы скольжения распространяются сразу на весь поперечник зерна и в дальнейшем их количество практически не увеличивается, но они становятся более развитыми. Поперечное скольжение у него развито достаточно сильно – это следует из электронно-микроскопических снимков. Разрушение носит транскристаллитный характер. Рост температуры не приводит к смене механизма, и температурная зависимость параметров сопротивления усталости выражена слабо.

Выводы:

1. Испытания металлов показали, что чем интенсивнее развиваются широкие полосы скольжения, чем круче наклоны кривых усталости, построенные в логарифмических координатах, т.е. больше величина $\lg \alpha_w$.

2. Сопоставление величин энергии дефекта упаковки (γ), гомологической температуры (θ), изменений структур и наклона кривых усталости показало, что чем выше γ и θ , тем больше развито поперечное скольжение и тем круче наклон кривых усталости, а следовательно, ниже усталостная прочность и долговечность металлов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Mylnikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A., Speed Effect Upon Varying The Cyclic Loading Frequency For Certain Pure Metals // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2015, Т. 56. № 6. С.627-632.
2. Myl'nikov V.V., Shetulov D.I., Chernyshov E.A., Investigation Into The Surface Damage Of Pure Metals Allowing For The Cyclic Loading Frequency // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2013,Т. 54. № 3. С.229-233.

НОВЫЙ ПОДХОД К МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ СОПОЛИЭФИРАМИ

A NEW APPROACH TO MODIFICATION OF EPOXY RESIN BY COPOLYESTERS

Михайлов П.А., Шутов В.В., Миронова М.В., Филатова М.П., Куличихин В.Г.

Mikhaylov P.A., Shutov V.V., Mironova M.V., Filatova M.P., Kulichikhin V.G.

*Россия, Учреждение Российской Академии Наук Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), pmih@ips.ac.ru*

Термореактивные связующие на основе эпоксидных смол (ЭС) получили наибольшее применение благодаря их хорошим технологическим свойствам, адгезии к широкому кругу волокнистых и дисперсных наполнителей, отсутствию летучих продуктов при отверждении, небольшой усадке при отверждении по сравнению с другими типами связующих. Объем их применения в производстве композиционных материалов конструкционного назначения (ПКМ) составляет порядка 85% от общего объема [1]. Однако использование этих реактопластов для изготовления ответственных изделий ограничивается их хрупкостью. В связи с этим эпоксидные олигомеры необходимо модифицировать, прежде всего, для улучшения как ударных характеристик (трещиностойкость и ударную вязкость), так и температуру эксплуатации (теплостойкость) получаемых материалов [2,3,4].

Традиционным способом модификации хрупкой полимерной матрицы является введение в них термопластичных полимеров. Для ЭС часто применяют поликарбонат (ПК), который при повышенных температурах растворим в ЭС [5]. Кроме ПК перспективным модификатором ЭС мог быть и полиэтилентерефталат (ПЭТФ), который, к сожалению,

нерастворим в ЭС. Однако для ПЭТФ известны реактивные смеси с ПК получаемые смешением этих полимеров при нагревании в присутствии катализатора. Ранее было показано [6], что такие смеси превосходят по механическим свойствам исходные полимеры.

В данной работе показано, что реактивные смеси ПК-ПЭТФ следующих составов (по массе) 70/30, 50/50 и 30/70 растворимы в ЭС ЭД-20. Под термином «реактивные смеси» имеются в виду сополимеры ПК-ПЭТФ, полученные в результате транс-этерификации при температуре 280 °С в присутствии катализатора – тетрабутоксититана в инертной атмосфере аргона.

Методом ЯМР на ядрах ^1H показано, что полимерная цепь сополимера ПК-ПЭТФ 30/70 содержит как блочные, так и статистические фрагменты при мольном содержании сложноэфирных звеньев на основе бисфенола А ~ 26%. Методом ДСК (рис.1) показано, что температура стеклования данного сополимера на 11°С выше $T_{ст}$ ПЭТФ, на 60°С ниже $T_{ст}$ ПК и составляет 90°С. В отличие о ПЭТФ, сополимер не имеет ярко выраженной тенденции к кристаллизации. Температура плавления сополимера близка к 240°С.

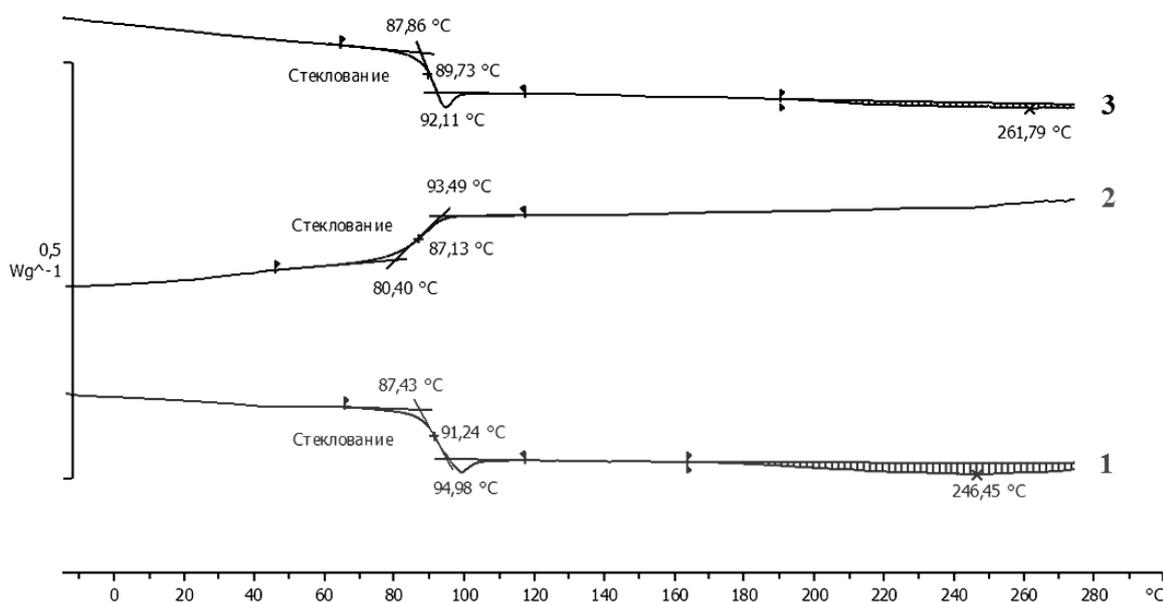


Рис. 1 ДСК термограмма для полученного сополимера ПК-ПЭТФ: 1 - нагрев, 2 - охлаждение, 3 - нагрев

Методами микроинтерферометрии и рефрактометрии было показано, что данный сополимер растворим в ЭД-20, фазового расслоения не наблюдается.

Был изучен процесс отверждения раствора сополимера ПК-ПЭТФ в эпоксидном олигомере с использованием в качестве отвердителя полиэтиленполиамина, и влияние на этот процесс количества модификатора и температуры отверждения. На рис.2 приведены зависимости модуля накопления G' от времени процесса, полученные при трех температурах.

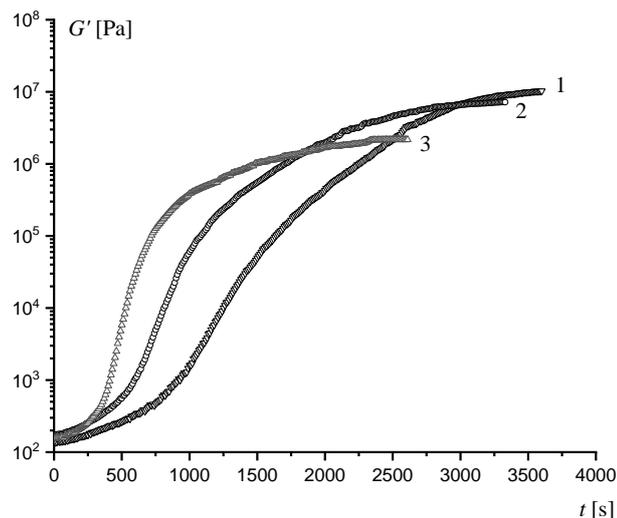


Рис. 2 Изменение модуля накопления (G') в процессе отверждения раствора 10 масс.частей сополимера на 100 масс. частей ЭД-20 при температурах: 1 – 50°C, 2 – 60°C, 3 – 70°C

Модуль накопления растет по мере протекания процесса. Чем ниже температура, тем медленнее скорость роста модуля накопления, и тем выше его конечное значение.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. А. П. Петрова. Связующее для полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров. *Технологии* **2018**.
2. Аринина, М. П.; Ильин, С. О.; Макарова, В. В.; Горбунова, И. Ю.; Кербер, М. Л.; Куличихин, В. Г. Совместимость и реологические свойства смесей эпоксидианового олигомера с ароматическими полиэфирами. *Высокомолекулярные соединения А* **2015**, 57 (2), 152–161.
3. Moosburger-Will, J.; Jäger, J.; Strauch, J.; Bauer, M.; Strobl, S.; Linscheid, F. F.; Horn, S. Interphase Formation and Fiber Matrix Adhesion in Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin: Influence of Carbon Fiber Surface Chemistry. *Composite Interfaces* **2016**.
4. Копицына М.Н., Бессонов И.В., Котомин С.В. Трещиностойкость эпоксидных связующих, модифицированных термопластичным полисульфоном и фурфуролацетоновой смолой // *Инженерный журнал: наука и инновации*. **2016**. №12. С. 1–9
5. Лобанов, М. В.; Гуляев, А. И.; Бабин, А. Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов. *Высокомолекулярные соединения Б* **2016**, 58 (1), 3–15.
6. Pesetskii, S. S.; Filimonov, O. V.; Koval, V. N.; Golubovich, V. V. Structural Features and Relaxation Properties of PET/PC Blends Containing Impact Strength Modifier and Chain Extender. *Express Polym. Lett.* **2009**, 3 (10), 606–614.

ЭЛЕМЕНТОКСАНАЛЮМОКСАНЫ - МОДИФИКАТОРЫ КОМПОНЕНТОВ КРЕМНИЙКАРБИДНЫХ КЕРАМОКОМПОЗИТОВ ELEMENTOXANEALUMOXANES - MODIFIERS OF SILICON CARBIDE CERAMIC COMPOSITES COMPONENTS

Щербакова Г.И.¹, Стороженко П.А.¹, Апухтина Т.Л.¹, Кутинова Н.Б.¹, Блохина М.Х.¹,
Забелина А.А.¹, Жигалов Д.В.¹, Варфоломеев М.С.^{1,2}, Ашмарин А.А.³

Dr.S. Shcherbakova G.I., Corr. Member of the RAS Storozhenko P.A., Ph.D. Apukhtina T.L., Kutinova N.B., Blokhina M.Kh., Zabelina A.A., Zhigalov D.V., Ph.D. Varfolomeev M.S.,

Ph.D. Ashmarin A.A.

¹ Россия, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНИИХТЭОС), galina7479@mail.ru

² Россия, Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), varfolom2a@yandex.ru

³ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, ashmarin_artem@list.ru

Один из наиболее перспективных подходов к созданию современных керамических материалов с заданными свойствами (высокопрочные, высокотемпературные и окислительноустойчивые керамокомпозиты) заключается в использовании в качестве исходных веществ керамообразующих элементоорганических олигомеров и полимеров [1].

Кремнийкарбидные композиционные материалы (C/SiC_f и SiC/SiC_f) на основе керамообразующих поликарбосиланов (ПКС) являются приоритетными для наукоемких отраслей техники [2,3]. Однако подобные керамокомпозиты имеют относительно низкую рабочую температуру ($\approx 1300^\circ\text{C}$) в окислительной атмосфере, что значительно ограничивает область применения материала [1,4].

Синтезированные в ГНИИХТЭОС керамообразующие элементоксаноалюмоксановые олигомеры, пиролиз которых приводит к оксидной керамике многокомпонентного состава: алюмоиттриевого ($x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$), иттрийалюмосиликатного ($x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$), алюмомагниевого ($x\text{MgO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$), иттрийалюмомагниевого ($x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MgO}$), алюмоиттриевого, модифицированного оксидами тугоплавких металлов Zr, Hf или Cr ($x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{M}_k\text{O}_m$) [5,6], являются модификаторами композитных материалов на основе карбида кремния повышающими их стойкость к высокотемпературному окислению [1].

Известно, что модифицирование ПКС ацетилацетонатами Y(acac)₃ и Al(acac)₃ оказывает положительное влияние на получаемые из YAlПКС волокна KD-Y и KD-SY, которые обладают высокой прочностью и хорошей термической стабильностью [7,8].

В ГНИИХТЭОС синтезированы AlYПКС с заданным мольным отношением Al:Y и AlYMПКС (M=Zr, Hf) соконденсацией ПКС-сырца и органоиттрийоксаноалюмоксанов (органометаллоксаниттрийоксаноалюмоксанов), из них получены полимерные волокна [9].

Показано, что введение всего 0,5 мас. % иттрийоксаноалюмоксана приводит к получению AlYПКС с хорошими волокнообразующими свойствами: температуры размягчения $T_1=210^\circ\text{C}$, волокнообразования $T_2=230^\circ\text{C}$ и каплепадения $T_3=320^\circ\text{C}$.

Ниже представлены фотографии волокон AlYПКС (AlYMПКС) и рентгеновский элементный микроанализ полученный методом электронной микроскопии (Рис.1).

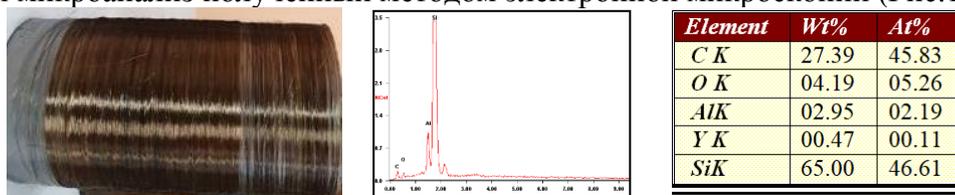


Рис.1 Полимерные волокна AlYПКС (AlYMПКС) и рентгеновский элементный микроанализ

Кроме того, раствор AlYПКС в толуоле (концентрация 50 мас. %) использовали в качестве связующего, которое придает керамической массе пластичность и свойства формуемости, при изготовлении холодным прессованием из микропорошков карбида кремния SiC- керамики и повышает ее окислительную стойкость. Ниже (Рис.2) представлены образцы керамики после высокотемпературного спекания при 1500°C в атмосфере воздуха, где: а – образец SiC {связующее AlYПКС - 10 мас. % иттрийоксаноалюмоксана), б – образец SiC {связующее AlYПКС - 0,5 мас. % иттрийоксаноалюмоксана), с – образец SiC (связующее ПКС).

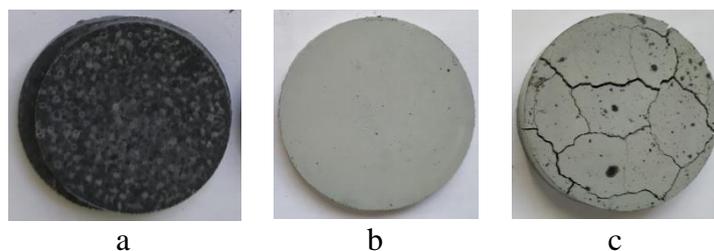


Рис.2 Керамические образцы SiC на связующих: а - АЛУПКС - 10 мас. % иттрийоксаналюмоксана, б - АЛУПКС - 0,5 мас. % иттрийоксаналюмоксана, с – ПКС.

Пленкообразующие композиции на основе органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов использовали для получения защитных высокотемпературных антиокислительных покрытий состава $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ на карбидокремниевых волокнах SiC (Рис.3) [1,10].

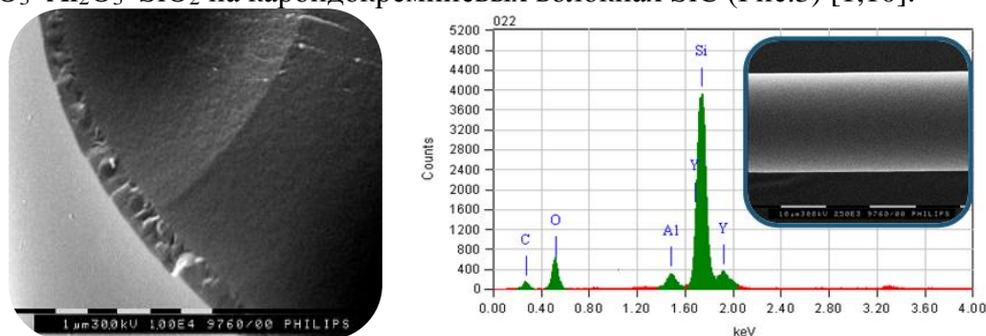


Рис.3 Защитные покрытия состава $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ на волокнах SiC

Защитные покрытия состоят из кристаллических фаз с высокими температурами плавления ($Y_2Si_2O_7 - 1790^\circ C$, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 - 1870^\circ C$) (Рис.4), низкой теплопроводностью; ТКЛР, близким к ТКЛР карбида кремния ($38-45 \cdot 10^{-7} K^{-1}$); стойкостью к окислению при температурах до $1700^\circ C$.

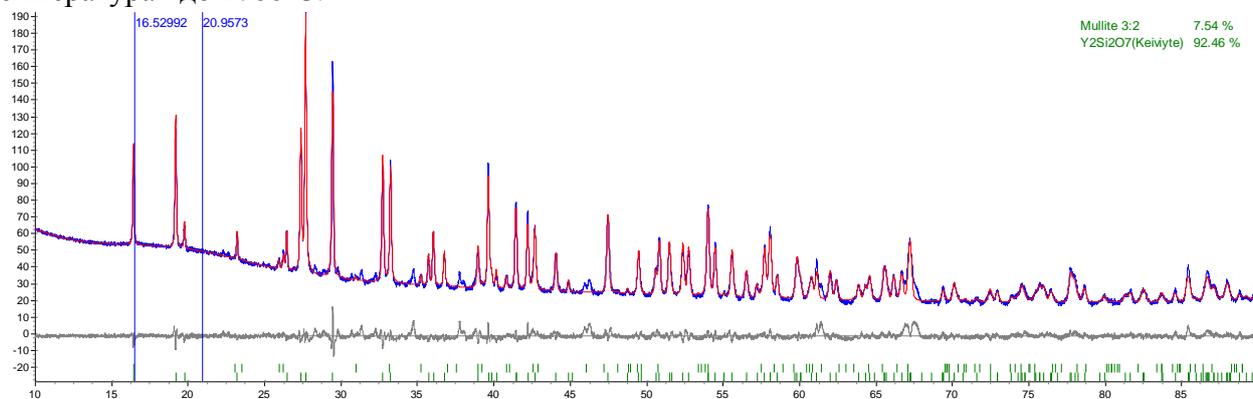


Рис.4 Дифрактограмма органоиттрийоксаналюмоксансилоксана после пиролиза при $1300^\circ C$

Методом ДСК исследовали иттрийоксаналюмоксансилоксан, пиролизированный при $700^\circ C$, после удаления органической составляющей (Рис.5а). Результаты ДСК показывают (Рис.5б), что кристаллизация состава происходит сначала при температуре $1101^\circ C$, потом при $1365,7$ и при $1403,8^\circ C$. Плавление всех кристаллических фаз наблюдается при $1418,3^\circ C$, то есть при этой температуре происходит стеклообразование, что подтверждает возможность образования плотного беспористого оксидного покрытия.

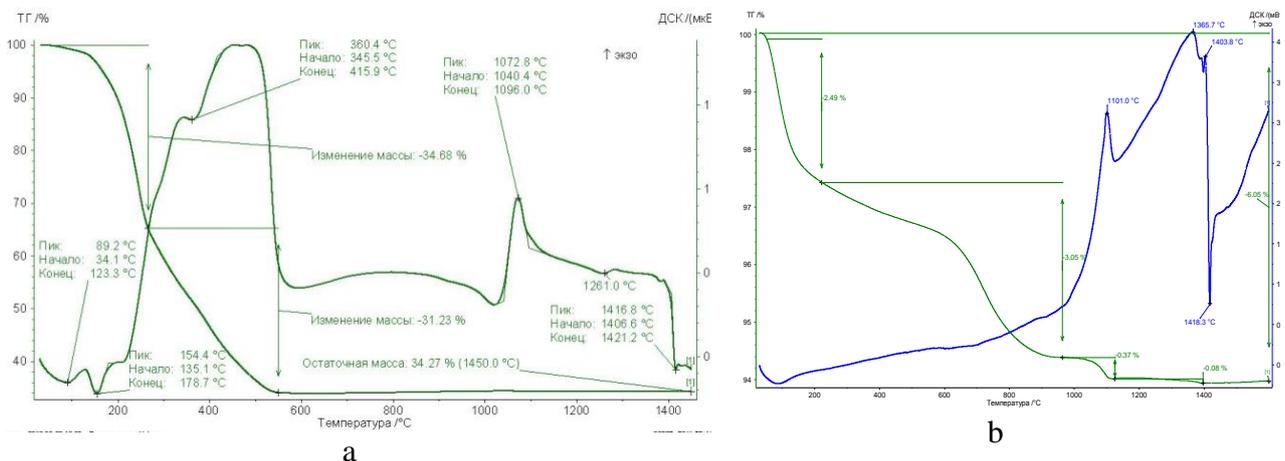
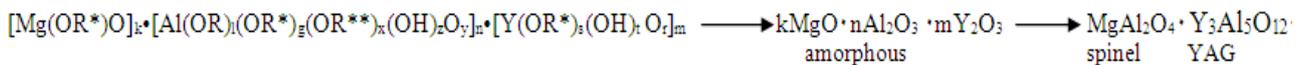


Рис.5 Термогравиметрическая кривая органоиттрийоксаналюмоксансилоксана (а) и результаты ДСК иттрийоксаналюмоксансилоксана, пиролизованного при 700°C (b)

Известно, что наиболее подходящими активирующими спекание добавками для SiC являются оксиды: Al₂O₃, BeO, Y₂O₃, La₂O₃, CaO, MgO, ZrO₂ [11]. Использование добавок оксидного состава снижает температуру спекания SiC и дает возможность получить плотный керамический материал, причем комбинирование оксидов (Al₂O₃ и Y₂O₃, Al₂O₃ и MgO и т.д.) обеспечивает более высокую устойчивость компонентов композиционного материала [12,13].

В ГНИИХТЭОС синтезированы органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксаны [14], которые являются элементоорганическими предшественниками оксидной нанокерамики состава: MgO-Al₂O₃-Y₂O₃, что открывает новые перспективы для создания высокоплотной модифицированной керамики на основе карбида кремния [1].

Пиролиз органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксанов с мольным отношением Al:Mg≈2 и Al:Y≈6 приводит к образованию керамики состава MgAl₂O₄ и Y₃Al₅O₁₂ по схеме:



Дифрактограмма, морфология поверхности и элементный состав керамического образца представлены ниже (Рис.6).

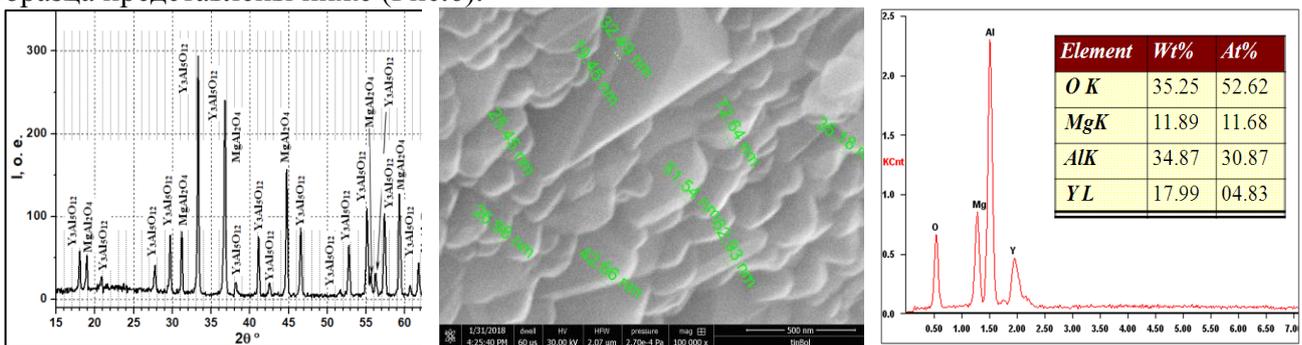


Рис.6 Дифрактограмма морфология поверхности и элементный состав керамического образца после пиролиза органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксана

Образцы SiC-композита с оксидной добавкой эвтектического состава, полученной из органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксанов и с добавкой многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) были изготовлены методом искрового плазменного спекания. Установлено, что комбинированное введение оксидной добавки и УНТ значительно увеличивает трещиностойкость и прочность композита [15]. В таблице 1 представлены результаты испытаний образцов на механические свойства.

Таблица 1. Результаты механических испытаний образцов

№	Материал	Нагрузка Р, г	Твердость по Виккерсу (HV), ГПа	Коэффициент трещиностойкости K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	Прочность на изгиб $\sigma_{изг}$, МПа
1	SiC	300	12,5	3,77	100
2	SiC+10% УНТ	300	23,7	4,26	137
3	SiC+0,5% ОМУА	300	30,3	4,84	220

Методом высокотемпературного спекания образцов, полученных холодным прессованием, изготовлена плотная SiC- керамика, модифицированная оксидами магния, иттрия и алюминия из микропорошков карбида кремния и смеси оксидов магния, иттрия и алюминия (≈ 10 мас. %) с добавлением органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксанового связующего, которое придает керамической массе пластичность и свойства формуемости. Получены образцы керамики с низкой пористостью и высокой плотностью, представленные ниже (Рис.7).



Рис.7 Высокотплотные керамические образцы смешанного карбидно-оксидного состава: $SiC+MgO+Y_2O_3+Al_2O_3$ на основе органомагнийоксаниитрийоксаналюмоксана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00331 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Абакумов Г.А. и др., Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии//Успехи химии, 2018, том 87. № 5 С. 393-507.
2. Joo Y.J., Khishigbayar K.-E., Cho K.Y., Kim C.J. Reduced Pressure Curing on Polycarbosilane Precursor for Synthesis of Silicon Carbide Fiber //Fibers and Polymers. 2018, vol. 19, № 9. P. 1806-1812.
3. Mera G., Gallei M., Bernard S., Ionescu E. Ceramic nanocomposites from Tailor-Made Preceramic Polymers //Nanomaterials. 2015, vol. 5. P. 468-540.
4. Flores, O. Ceramic fibers based on SiC and SiCN systems: current research, development, and commercial status / Flores, O. R. Bordia, D. Nestler, W. Krenkel, G. Motz //Adv. Eng. Mater., 2014, P. 1-16.
5. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S., Zhigalov D.V., Blokhina M.Kh., Korolev A.P., Kutinova N.B., Riumina A.A. Components of ceramic composite materials based on organoelement oligomers. FNM2018. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **1134** (2018) 012054.
6. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Апухтина Т.Л., Жигалов Д.В., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Ашмарин А.А. Нанометаллокарбосиланы и органоэлементоксаны как предшественники компонентов перспективных керамокомпозитов. IV Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». 27 – 30 ноября 2018, Москва, Россия. Сборник материалов. Секция 5 «Конструкционные материалы». Т. 3. С. 382 – 387.
7. Yang D., Song Y. Preparation and Properties of SiC Fibers Containing Yttrium and Aluminum //Key Eng. Mater., 2008, vol. 368-372. P. 827-830.
8. Bai W., Jian K. The Microstructure and Electrical Resistivity of Near-Stoichiometric SiC Fiber //IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. – 490 022057.

9. Щербакова Г.И. и др. Заявка на патент 2019115647 от 22.05.2019.
10. Щербакова Г.И., Апухтина Т.Л., Варфоломеев М.С., Сидоров Д.В., Драчев А.И., Юрков Г.Ю. Стеклокерамические покрытия на основе органоиттрийоксаналюмоксансилоксанов //Неорган. материалы, 2014, том 50. № 6. С.686-691.
11. Ortiz A.L., Cumbreira F. L., Sánchez-Bajo F., Guiberteau F., Xu H., Padture N. P. Quantitative Phase-Composition Analysis of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide Using the Rietveld Method //J. Am. Ceram. Soc. 2000, vol. 83, № 9. P. 2282–2286.
12. Johari M.I.A., Mustapha M., Mamat O., Kakooei S., Ginta T.L., Ismadi M.Z.P. The microstructure, physical and mechanical properties of silicon carbide with alumina and yttria as sintering additives. //J. Eng. Appl. Sci. 2016. V. 11. P. 13300-13304.
13. Zharikov E.V., Kapustin V.V., Faikov P.P., Popova N.A., Barmin A.A., Ivanov A.V. Preparation of SiC–MgAl₂O₄–Y₃Al₅O₁₂-MWCNTs nanocomposites by spark plasma sintering. //IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2017. 175. 012065.
14. Щербакова Г.И. и др. Способ получения органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксанов, связующие и пропиточные материалы на их основе //Патент РФ 2644950 С1, 15.02.2018.
15. Рюмина А.А., Щербакова Г.И., Кутинова Н.Б., Файков П.П.. Органомагнийоксанииттрийоксаналюмоксаны в качестве спекающей добавки для SiC-композита, армированного многослойными углеродными нанотрубками //Сб.материалов VII Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 1-5 октября 2018, Суздаль, Россия. С. 119–121.