



СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



Перспективные технологии
и материалы

«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ»

*МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ*

14 – 16 ОКТЯБРЯ 2020
Г. СЕВАСТОПОЛЬ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ»

Материалы научно–практической конференции с международным участием

г. Севастополь, 14–16 октября 2020 г.

Севастополь, 2020

УДК 620.3

ББК

30.3

30.3 Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективные технологии и материалы»: Материалы научно-практической конференции г. Севастополь, 14-16 октября 2020 г.— Севастополь: Севастопольский государственный университет, 2020 –222с.

Сборник материалов составлен по итогам Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективные технологии и материалы», организованной ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет» 14-16 октября 2020 г.

Сборник содержит материалы научных исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященные актуальным и перспективным технологиям и материалам в области нанотехнологий, аддитивных технологий, биотехнологий, экологических аспектов применения наноматериалов и нанотехнологий

ISBN 978-5-6044481-4-4

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 1. НАНОТЕХНОЛОГИИ	Стр
Коржов В.П., Зверев В.Н. Твёрдофазная технология получения многослойных лент на основе сплава НТ-50 для сверхпроводящих магнитных систем медицинских МР-томографов.....	11
Прохоров Д.В., Коржов В.П. Влияние ванадия на структуру и жаропрочные характеристики слоистых композитов NbV/Al, полученных твердофазным методом.....	17
Пристинский Ю.О., Кузнецова Е.В., Перетягин П.Ю., Смирнов А. Механические и электрические свойства керамометаллических композитов на основе циркония, упрочненных частицами тантала и изготовленных свободным и искровым плазменным спеканием.....	23
Сарнит Е.А., Муртазаева Д.Н., Мельникова Е.Д. Синтез, строение и люминесценция гетеролигандных комплексов европия(III) и тербия(III) на основе п-додецилиминодиуксусной кислоты и дополнительных хелатообразующих лигандов.....	27
Голубева О.Ю. Использование природоподобных технологий для разработки новых функциональных материалов на основе алюмосиликатных наноструктур.....	31
Сарнит Е.А., Коновалов Б.М., Мельникова Е.Д. Комплекс европия(III) на основе салицилоилгидразона этандиала: синтез, строение и свойства.....	35
Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т. Термодеформационные свойства композитов на основе полиэтилена низкой плотности и алюминиевой пудры.....	38
Байрамова И.В., Кахраманов Н.Т. Технологические особенности переработки нанокompозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и минеральных наполнителей.....	41
Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А., Арзуманова Н.Б. Свойства нанокompозитов на основе полиэтилена высокой плотности и термозолы бытовых отходов.....	45
Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т. Кинетические закономерности кристаллизации композитов на основе смеси полиэтиленов различных типов и минерального наполнителя.....	48
Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т. Свойства гибридных наногелей на основе полукристаллических этилен-пропиленовых сополимеров и природных минералов.....	52
Гулиев А.Д., Кахраманов Н.Т. Динамически вулканизированные эластопласты на основе рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука	55
Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Лаптев И.Н., Иванов А.В., Савушкина С.В. Керметы для перспективных жидкосольевых энергетических установок.....	60
Жуков О.П., Филиппова В.П., Дьяконов Д.Л., Пименов Е.В., Неумоин К.В., Басов С.В. Исследование структуры наноразмерных частиц чистого углерода в порошковой стали	62
Сидоренко А.С., Морарь Р.А., Боян В.И., Препелица А.А., Антропов Е.И., Савва Ю.Б., Федотов А.Ю., Северюхина О.Ю., Вахрушев А.В. Функциональные наноструктуры и метаматериалы сверхпроводник-ферромагнетик для сверхпроводниковой спинтроники	67

Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Криворучко С.П., Залдастанишвили М.И., Судак Н.М. Использование новых технологий для получения наноматериалов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы быстрой кристаллизацией расплава	70
Рассадин А.Э. О разновидности методики определения поверхностной проводимости с помощью режима «Кельвин» сканирующего зондового микроскопа	75
Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Электрокинетический потенциал никель- и железосодержащих стеклообразных материалов	81
Бардушкин В.В., Кочетыгов А.А., Шилиева Ю.И. Моделирование температуры плавления воды, замерзшей в условиях пространственного ограничения в наноструктурированном кремнии	84
Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С. Перспективные неразрушающие аналитические технологии нанодиагностики материальных объектов	90
Степанова К.В., Кокатев А.Н., Яковлева Н. М., Пячин С.А., Власова Н. М. Электрохимическое анодирование спеченных порошков алюминидов титана	97
Гладышева М.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Комаров В.Ю., Ведягин А.А., Коренев С.В. Многокомпонентные соединения – предшественники для синтеза наносплавов Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-Co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh	101
Медников А.Ф., Тхабисимов А.Б., Дасаев М. Р., Качалин Г.В. Результаты эрозионных испытаний образцов из стали 15X11МФ с комбинированной упрочненно-структурированной поверхностью	105
Попов А.А., Шубин Ю.В., Бауман Ю.В., Плюснин П.Е., Шарафутдинов М.Р., Мишаков И.В. Синтез и исследование катализаторов на основе пористых сплавов Co-Pt, Ni-Pt для получения углеродных наноструктурированных волокон	110
Томчук А.А., Мурадинова Л.Ф., Железный М. В., Филиппова В.П., Хайруллин М.Ф., Либман М.А. Взаимосвязь параметров кристаллической решетки и магнитных свойств ряда чистых ферромагнетиков, наноструктурированных под действием больших пластических деформаций в камере Бриджмена	114
Белов Д. С., Блинков И. В., Сергеев В. С. Изучение электрохимического поведения наноструктурированных покрытий в сильной кислотной и щелочной среде	119
Тет Наинг Со, Солис Пинарготе Нестор Вашингтон, Пристинский Ю. О., Тет У. Влияние импульсов постоянного тока на процесс искрового плазменного спекания	124
Гавриш В.М., Чайка Т.В., Гавриш О.П., Олейник А.Ю. Исследование влияния нанодисперсных добавок на изменения прочности бетона	129
Гавриш В. М., Чайка Т.В., Олейник А.Ю., Гавриш О.П. Увеличение предела прочности стеклопластика при его модификации нанопорошком карбида вольфрама	131
Баранов Г.А., Гавриш В.М., Чайка Т.В., Турянский В.А., Дербасова Н.М., Гавриш О.П. Исследования диоксида кремния микронного и субмикронного размера из отходов карьерного производства, полученного методом осаждения	133
Стрекалов С.Д., Фролова М.А. Полюсный наноконструктор на примере углерода	137

Безотосный С.С., Пономаренко П.А., Фролова М.А. О ядерном легировании кремния в экспериментальных устройствах исследовательского ядерного реактора ИР-100	141
Мухамадеев В.Р., Мухамадеев И.Р., Минигалеев С.М. Влияние структурных изменений поверхности режущего инструмента на его износостойкость	143
Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Спектрально-оптические свойства композиционных материалов с переменным содержанием висмута и церия на основе высококремнеземных нанопористых силикатных стекол	147
Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Спектрально-люминесцентные свойства композиционных материалов, легированных иодидами серебра и меди, на основе высококремнеземных пористых силикатных стекол	152
Распутин И.В., Журавлев Н.А., Карелин В.А. Применение флокулянтов при переработке ОЯТ	156

Секция 2. АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

Кочетов И.А., Шайтор Н.М. Применение аддитивных технологий для конструирования индукторного генератора нового типа ..	161
Плешакова Р.П., Школьников Э.Я. Многослойные мишени ускорительных трубок для импульсного генератора нейтронов	165
Чуканов А.Н. Анизотропия деформации при послойном лазерном синтезе изделий	169
Шевченко А.А., Долгий В.К., Барайшук С.М., Ульянова Т.М., Кашаев Е.А. Влияние фазового состава наноструктурных добавок на структуру и свойства керамики на основе оксида алюминия	175
Федоров В.А., Менщикова Т.К., Мыслицкий О.Е., Бреховских М.Н. Получение высокочистого мышьяка для полупроводниковой промышленности	180
Смирнов А. В., Чугунов С. С., Тихонов А. А., Дубинин О. Н., Холодкова А. А., Шишковский И. В., Исаichenков М. В. Разработка и исследование методов аддитивного производства керамики BaTiO ₃ с использованием процессов лазерной стереолитографии	182

Секция 3. БИОТЕХНОЛОГИИ

Середин Т.М., Шевченко Т.Е., Романов В.С. Биологические аспекты селекции <i>ALLIUMPROLIFERUM</i> L	186
Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Волошина А.Д., Минзанова С.Т., Бадеева Е.К., Акосах Й.А. Обезвреживание техногенных загрязнений соединениями фосфора при помощи микробных культур	189
Белянин А. Н., Ситанов Д. В. Изучение особенностей электрической активности биологических структур в области пунктурных точек (БАТ)	191
Гниломедова Н.В., Гавриш В. М., Чайка Т.В. Перспективы применения сканирующей электронной микроскопии для исследования кристаллических осадков вин	195

Секция 4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Азимова Г.Р., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Исмаилов Э.Г. Влияние способа приготовления на каталитические свойства феррита меди в реакции окисления монооксида углерода	199
Николаева Л. А., Хуснутдинова Э. М. Очистка газовых выбросов промышленных предприятий от наночастиц отходом энергетики	204
Николаева Л. А., Аджигитова А. А. Использование отходов потребления в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов	208
Николаева Л. А., Айкенова Н.Е. Очистка сточных вод от фенолов отходом энергетики	211
Измайлова С.Р. Изнаирова М. Д., Багуль Е. А., Вяткина О. В. Фотокаталитическая активность ZnO в системах $C_6H_5OH - H_2O_2 - H_2O$	215
Гимадеева Л. Р, Винокуров В. А., Гречищева Н. Ю. Использование сорбентов на основе наноцеллюлозы для ликвидации нефтяных разливов	220

CONTENTS

Section 1. NANOTECHNOLOGY

P.

Korzhov V.P., Zverev V.N.

Solid-phase technology for producing multilayer tapes based on NT-50 alloy for superconducting magnetic systems of medical MR-tomographers 11

Prokhorov D.V., Korzhov V.P.

Influence of vanadium on the structure and heat resistant characteristics of layered NbV / Al composites obtained by the solid phase method 17

Pristinskiy Y.O., Kuznetsova E.V., Peretyagin P.Y., Smirnov A.

Mechanical and electrical properties of ZrO₂ ceramic toughened by 20 vol.% Ta metallic particles fabricated by pressureless and spark plasma sintering 23

Sarnit E.A., Murtazaeva D.N., Melnikova E.D.

Synthesis, structure and luminescence of europium (III), terbium (III) heteroligand complex based on N-dodecyliminodiacetic ACID and additional chelating ligands 27

Golubeva O.Yu.

Using of natural-like technologies for the development of new functional materials based on aluminosilicate nanostructures 31

Sarnit E.A., Konovalov B.M., Melnikova E.D.

Complex europium(III) based on salicyloylhydrazone ethandial: synthesis, structure and properties.. 35

Allakhverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T.

Thermodeformation properties of composites on the basis of polyethylene of low density and aluminium powder 38

Bayramova I.V., Kakhramanov N.T.

Technological features of processing of nanocomposites based on linear low density polyethylene and mineral fillers 41

Kakhramanov N.T., Gasanova A.A., Arzumano N.B.

Rheological properties of nanocomposites based on high density polyethylene and thermal ashes of household waste 45

Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T.

Kinetic regularities of crystallization of composites based on the mixtures of different types of polyethylenes and mineral filler 48

Kurbanova R.V., Kakhramanov N.T.

Properties of hybrid nanogels based on semicrystalline ethylene-propylene copolymers and natural minerals 52

Guliev A.J., Kakhramanov N.T.

Dynamically vulcanized elastoplasts based on random polypropylene and butadiene-nitril rubber... 55

Agureev L.E., Ivanov B.S., Laptev I.N., Ivanov A.V., Savushkina S.V.

Cermets for perspective liquid salt power installations 60

Zhukov O.P., Filippova V.P., D'iakonov D.L., Pimenov E.V., Neumoin K.V., Basov S.V.

Structure investigation of nanoscale particles of pure carbon in powder steel 62

Sidorenko A.S., Morari R.A., Boian V.I., Prepelitsa A.A., Antropov E.I., Savva Yu.B.,

Fedotov A.Yu., Sevryukhina O.Yu., Vakhrushev A.V

Functional nanostructures and metamaterials superconductor-ferromagnet for superconducting spintronics 67

Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Malchev A.G., Nikhezina I. Yu., Nikulin D.S., Krivoruchko S.P., Zaldastanishvili M.I., Sudak N.M. Use of new technologies for making of nanomaterials of bismuth and antimony chalcogenides solid solutions by fast melt crystallization	70
Rassadin A. E. Remark on one kind of method for measurement of surface conductivity by means of kelvin probe microscopy	75
Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Volkova A.V., Anfimova I.N., Antropova T.V. Electrokinetic potential of nickel- and iron-containing glassy materials	81
Bardushkin V.V., Kochetygov A.A., Shilyaeva Yu.I. Modeling the melting temperature of water frozen under confinement in nanostructured silicon	84
Egorov V.K., Egorov E.V., Afanas'ev M.S. Perspective analytical technology for material objects nanodiagnostics	90
Stepanova K. V., Kokatev A. N., Yakovleva N. M., Pyachin S. A., Vlasova N. M. Electrochemical anodizing of sintered powders of titanium aluminide	97
Gladysheva M. V., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Komarov V. Y., Vedyagin A.A., Korenev S.V. Multicomponent compounds the precursors for the synthesis of nanoalloys Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-Co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh	101
Mednikov A. F., Tkhabisimov A. B., Dasaev M. R., Kachalin G. V. Results of 15KH11MF steel samples with combined hardened-structured surface erosion tests	105
Popov A.A., Shubin Yu.V., Bauman Yu.V., Plyusnin P.E., Sharafutdinov M.R., Mishakov I.V. Synthesis and study of catalysts based on Co-Pt, Ni-Pt porous alloys for the preparation of carbon nanostructured fibers	110
Tomchuk A.A., Muradimova L.F., Gelezniy M.V., Filippova V.P., Hairullin M.F., Libman M.A. The relationship of lattice parameters and magnetic properties of some pure ferromagnetic, nanostructure under the influence of large plastic strains in the bridgman chamber	114
Belov D.S., Blinkov I. V., Sergevnnin V S. Study on corrosion electrochemical behavior of nanostructured coatings in strong acidic and alkaline environment	119
Thet Naing Soe, Solis Pinargote Nestor Washington, Pristinskiy Y.O., Thet Oo Influence of a DC pulse current pattern on spark plasma sintering	124
Gavrish V.M., Chayka T.V., Gavrish O.P., Oleynik A.Yu. Study of the effect of nano-dispersive additives on changes in the strength of concrete	129
Gavrish V., Chaika T., Oleynik A., Gavrish O. Study of increasing the strength of GRP modified with tungsten carbide nanopowder	131
Baranov G.A., Gavrish V.M., Chayka T.V., Turyansky V.A., Derbasova N.M., Gavrish O.P. Investigation of micron and submicron-sized silicon dioxide from opencast mining waste obtained by method precipitation	133
Strekalov S.D., Frolova M.A. Polar nanoconstructor on the example of carbon	137
Bezotosny S.S., Ponomarenko P.A., Frolova M.A. On nuclear doping of silicon in the experimental devices of the IR-100 nuclear research reactor	141
Mukhamadeev V.R., Mukhamadeev I.R., Minigaleev S.M. Influence of structural changes in the surface of a cutting tool on its wear resistance	143

Girsova M. A., Golovina G. F., Anfimova I. N., Kurilenko L. N. Spectral-optical properties of composite materials with variable contents of bismuth and cerium based on high-silica nanoporous silicate glasses	147
Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N., Antropova T.V. Spectral-luminescent properties of composite materials doped with silver and copper iodides, based on high-silica porous silicate glasses	152
Rasputin I.V., Zhuravlev N.A., Karelin V.A. Use of flocculants in the processing of SNF	156

Section 2. ADDITIVE TECHNOLOGIES

Kochetov I.A., Shaytor N.M. Application of additive technologies for design inductor generator of new type	161
Pleshakova R.P., Shkolnikov E. Ya Multi-layer targets of accelerator tubes for pulsed neutron generator	165
Chukanov A.N. Anisotropy of deformation in layer-by-layer laser synthesis of products	169
Shevchenok A.A., Dolgiy V.K., Barayshuk S.M., Ulyanova T.M., Kashaed E.A. Influence of the phase composition of nanostructural additives on the structure and properties of ceramics on the basis of aluminium oxide	175
Fedorov V.A., Menshchikova T.K., Myslitsky O.E., Brekhovskikh M.N. Production of highly pure arsenic for semiconductor industry	180
Smirnov A.V., Chugunov S.S., Tikhonov A.A., Dubinin O.N., Kholodkova A. A., Shishkovskiy I. V. Development and research of methods for additive manufacturing of BaTiO ₃ ceramics using laser stereolithography processes	182

Section 3. BIOTECHNOLOGY

Seredin T.M., Shevchenko T.E., Romanov V.S. Biological aspects of allium proliferum l selection	186
Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Badeeva E.K., Akosah Y.A. Handling of phosphorus compounds technogenic contaminations by means of microbial cultures	189
Belyanin A. N., Sitanov D. V Study of peculiarities of electric activity of biological structures in the field of punctual points (BAP)	191
Gnilomedova N.V., Gavrish V.M., Chayka T.V. Prospects of application of scanning electron microscopy for investigation of wine crystalline sediments	195

Section 4. ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THE USE OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

Azimova G.R., Zulfugarova S.M., Aleskerova Z.F., Ismailov E.H. Influence of the method of preparation on catalytic properties of copper ferrite in the reaction of carbon monoxide oxidation	199
Nikolaeva L. A., Khusnutdinova E. M. Cleaning of gas emissions from industrial enterprises from nanoparticles by energy waste	204

Nikolaeva L. A., Adzhigitova A. A. Use of consumer waste in wastewater treatment technologies from heavy metal ions	208
Nikolaeva L.A., Aikenova N.E. Waste water treatment from phenols by energy waste	211
Izmailova S.R. Anizirova M. D., Bagul E. A., Vyatkina O. V. Photocatalytic activity of zno in systems $C_6H_5OH - H_2O_2 - H_2O$	215
Gimadeeva L., Vinokurov V., Grechischeva N. Use of nanocellulose-based sorbents for oil spill response	220

Секция 1
НАНОТЕХНОЛОГИИ / NANOTECHNOLOGY

**ТВЁРДОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ЛЕНТ НА ОСНОВЕ
СПЛАВА Nb-50 Ti ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАГНИТНЫХ СИСТЕМ МЕДИЦИНСКИХ
МР-ТОМОГРАФОВ**

Коржов В.П., Зверев В.Н.

Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2
e-mail: korzhov@issp.ac.ru; zverev@issp.ac.ru

Аннотация. Методами диффузионной сварки и прокатки искусственно собранных пакетов из фольги ниобия, титана и меди за два цикла получена многослойная лента из сплава Nb–50Ti с Cu-стабилизацией. Диффузия между Nb- и Ti-слоями с образованием сплава Nb–Ti ожидаемого состава происходила за счет диффузии атомов ниобия в Ti-слои. Измерения критического тока при перпендикулярной и параллельной ориентации магнитного поля относительно плоскости слоев показали «гигантскую» анизотропию, что свидетельствовало о закреплении сверхпроводящих вихрей исключительно на границах между слоями NbTi-сплава и Nb-твердого раствора. Лента может использоваться в магнитных системах для МР-томографов.

Ключевые слова: сверхпроводимость, сплав Nb–50Ti, многослойная лента, Cu-стабилизация, твердофазная технология, взаимная диффузия, критический ток, сверхпроводящий вихрь, пиннинг.

Введение

Интенсивность исследований сверхпроводящих сплавов ниобий-титан приходится на период 1960-1970-х годов. В те годы проблеме сверхпроводящих сплавов и NbTi-сплава, в частности, посвящались регулярные конференции, проводимые в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН. Развитие этих исследований прослеживаются в издаваемых в те годы сборниках материалов конференций под редакцией члена-корреспондента АН СССР Е.М. Савицкого и его коллег [1–7]. В СССР эти исследования воплотились в разработку на Усть-Каменогорском металлургическом заводе (в наше время – это Казахстан) промышленной технологии получения многожильных сверхпроводящих материалов на основе сплава Nb50 (Nb–50%Ti), пережившей, уже в XXI-м веке, свое новое возрождение на Кирово-Чепецком металлургическом заводе в г. Глазове. В настоящее время исследовательские работы по сверхпроводящим сплавам NbTi практически не ведутся.

Исследуя целый ряд многослойных материалов, получаемых с помощью пакетной прокатки, на предмет зависимости их механических свойств от толщины слоев, мы исследовали и композиты со сверхпроводящими сплавами Nb–31 и 50 мас.%Ti – Nb/Nb31Ti и Nb/Nb50Ti [8,9]. Целью было измерить их критический ток в зависимости от толщины слоя сплавов.

Что касается сверхпроводимости выбранных композитов, то известно, что в сверхпроводниках 2-го рода критическая плотность тока j_c зависит от того, насколько эффективно сверхпроводящие вихри закрепляются на дефектах структуры, то есть j_c является такой же, а может быть в большей степени, как и твердость или прочность, структурно-зависящей характеристикой материала. Вадим Васильевич Шмидт [10] при теоретическом рассмотрении взаимодействия вихрей с плоской поверхностью сверхпроводника показал, что даже бездефектные сверхпроводящие пластины толщиной $d \gg \lambda$ (λ – глубина проникновения внешнего магнитного поля) в смешанном состоянии способны нести значительный ток $\sim 10^5 \text{ A/cm}^2$. Теперь представим, что толстая пластина заменена набором тонких сверхпроводящих пластин, искусственно отделенных друг от друга слоем нормального металла. В этом случае ток будет течь по каждой из пластин, и в целом по всему сечению многослойного сверхпроводника будет идти большой ток. Именно такая ситуация была реализована сначала в многослойных композитах Cu/Nb [11], а потом Nb/NbTi [8,9]. В первом из них слои из сверхпроводящего ниобия разделялись слоями нормальной меди. То, что во 2-м композите ниобий сам является сверхпроводником 2-го рода, не мешало ему исполнять роль нормального металла, так как измерения критического тока проводились в магнитных полях, во много раз превышавших его второе критическое магнитное поле.

Доказательством эффективного закрепления сверхпроводящих вихрей на протяженных границах между слоями ниобия и меди или слоями ниобия и сплава NbTi являлась анизотропия j_c , измеренная при параллельной ($\parallel$) и перпендикулярной ($\perp$) ориентациях плоскости слоев композита и магнитного поля $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$. В композите Nb/Cu $j_{c\parallel}/j_{c\perp} = 410$ в полях 0,5–0,6 Тл [11]. В Nb/NbTi в полях 5–6,5 Тл анизотропия увеличивалась с 3–5, для композитов со слоями толщиной $\sim 140 \text{ нм}$, до 235 для композитных лент с толщиной слоев $\sim 3 \text{ нм}$. В отдельных же случаях отношение $j_{c\parallel}/j_{c\perp}$ превышало 2000 [8,9].

В данной работе для получения сверхпроводника из сплава NbTi предлагается обходиться без сплава, используя в 1-м цикле Nb/Ti-пакеты с фольгами из чистых ниобия и титана. Формирование сплава Nb–50Ti будет происходить в процессе двух последующих диффузионных сварок.

Методика получения и исследования структуры материала

Диффузионная сварка пакетов и прокатка. Для получения сверхпроводящей ленты на основе сплава Nb–Ti использовались диффузионная сварка (ДС) многослойных пакетов под давлением в вакуумной установке с графитовым нагревателем, способной развивать температуру $\sim 1500^\circ\text{C}$, и последующая их прокатка при комнатной температуре. ДС пакетов проводилась в вакууме не ниже 10^{-4} торр. Свариваемый пакет располагался между пуансонами, изготовленными из высокопрочного графита. Между пакетом и пуансонами прокладывались графитовые фольги марки «Графлекс» толщиной 0,3 мм. В 1-м цикле сварка Nb/Ti-пакетов обычно проходила при 1050°C в течение 10 мин под давлением 16–17 МПа. Во 2-м цикле сваривались пакеты, содержавшие наружные и внутренние прокладки из меди, и, поэтому, температура ДС пакетов снижалась до $900\text{--}950^\circ\text{C}$ при давлении 17–19 МПа, а время сварки увеличивалось до 1,5–2 ч.

Деформация прокаткой сваренных пакетов проводилась при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$ на 4-х валковом стане тонкой прокатки. Степень деформации за проход составляла 2–3%. Направление прокатки пакетов соответствовало направлению прокатки заложенных в пакеты фольг Nb и Ti. В 1-м цикле лента прокатывалась до толщины 0,2–0,25 мм, разрезалась на отрезки нужной длины, и собирался новый пакет требуемой конструкции для 2-го цикла. Сваренный пакет прокатывался до ленты конечной толщины – 0,1 мм.

Исследование структуры материала. Для исследования структуры композитов использовались растровая электронная микроскопия и рентгеновский спектральный анализ (РСА). Микроструктурные исследования, включающие получение изображений объектов во вторичных и отраженных (обратно-рассеянных) электронах и РСА, выполнялись на цифровых электронных сканирующих микроскопах TescanVEGA-IIХMU и CamScanMV230 (VEGATS 5130MM). Оба микроскопа имеют W-катоды, оснащены YAG-детекторами вторичных и отраженных электронов и рентгеновским микроанализатором.

Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного зонда 200 nА на образце кобальта. Размер электронного зонда – 0,16 мкм. Глубина области характеристического рентгеновского излучения достигала 5–6 мкм. На горизонтальном разрезе это соответствовало кругу, а в объеме – грушевидной зоне с диаметрами около 10 мкм.

Структура многослойных композитов

Сборка пакетов. Сверхпроводящую многослойную ленту из сплава Nb–50%Ti, стабилизированную медью, получали за два цикла, каждый из которых состоял из диффузионной сварки и пакетной прокатки.

Сборка пакетов в 1-м цикле проводилась из отдельных U-образных (или «книжной» формы) элементов, изготавливаемых заранее из Nb- и Ti-фольг, и отдельных фольг титана и ниобия соответственно [12]. Соблюдая определенную последовательность, можно было относительно просто собирать пакеты из десяти, двадцати и более ниобиевых элементов, перемежающихся Ti-фольгами или титановых элементов, перемежающихся Nb-фольгами. Пакет представлял собой единую конструкцию, благодаря чему с ним можно было производить нужные технологические процедуры.

В 1-м цикле пакеты содержали по 31 и 40 слоев из ниобия и на один меньше слоев из титана или по 31 и 40 слоев из титана и на один меньше слоев из ниобия. Наружными слоями пакетов были только Nb- или только Ti-слои. Толщина пакетов составляла 2,9–3,0 и 3,7–3,8 мм соответственно.

Во 2-м цикле пакеты собирались в определенной последовательности из нескольких отрезков ленты, полученной после 1-го цикла, двух или трех пластин из меди толщиной 0,15 мм и соответственно 2-х или 4-х Nb-фольг толщиной 20 мкм, прокладываемых между медными пластинами и отрезками после 1-го цикла. Эти Nb-фольги должны были играть роль диффузионных барьеров против взаимодействия Cu и Ti из сплава Nb–Ti.

Если пластин из меди, как стабилизатора, было две, то они располагались снаружи пакета, если – три, то одна пластина располагалась еще и посередине пакета.

Расчетные толщины отдельных слоев твердого раствора титана в ниобии (Nb) и NbTi-сплава в многослойной ленте конечной толщины составляли ~ 150 нм.

Многослойная структура композитов после 1-го цикла. После 1-й ДС структура Nb/Ti-пакета состояла из светлых и темных полос, параллельных друг другу (рисунок 1). Светлые полосы – ниобий, темные – титан. Идентификация слоев установлена с помощью локального РС-анализа. Концентрационные профили вблизи границы между слоями ниобия и титана (рисунок 2, а и б) показали, что в процессе ДС при 1050°C и относительно небольшом давлении достаточно 10 мин, чтобы на месте Ti-слоев образовались слои (Nb–Ti)-сплава с концентрациями Nb и Ti, меняющимися от границы к середине слоя соответственно от 44 до 27 и от 56 до 73 мас.%. Кроме того, на самой границе между слоями отмечено присутствие диффузных образований с 75–85 мас. %Nb (точки спектров 7 и 8, рисунок 2, а).

Слои идентифицировали с помощью локального РС-анализа. Профили концентраций вблизи границы между слоями ниобия и титана (рис. 2, а и б) показали, что в процессе ДС при 1050°C и относительно небольшом давлении было достаточно 10 мин, чтобы на месте Ti-слоев образовались слои (Nb–Ti)-сплава с концентрациями Nb и Ti, меняющимися от границы к середине слоя от 44 до 27 и от 56 до 73 мас. % соответственно. Кроме этого, на самой границе между слоями отмечено присутствие диффузных образований с 75–85 мас. %Nb (см. точки спектров 7 и 8, рис. 2, а).

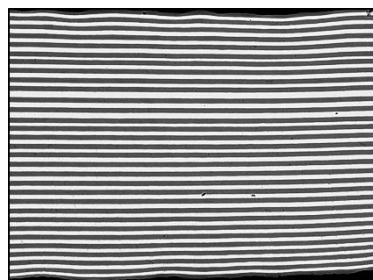


Рисунок 1 – Макроструктура поперечного сечения пакета Nb/Ti, содержащего 31 Ti-слой и 30 Nb-слоев после ДС в 1-м цикле

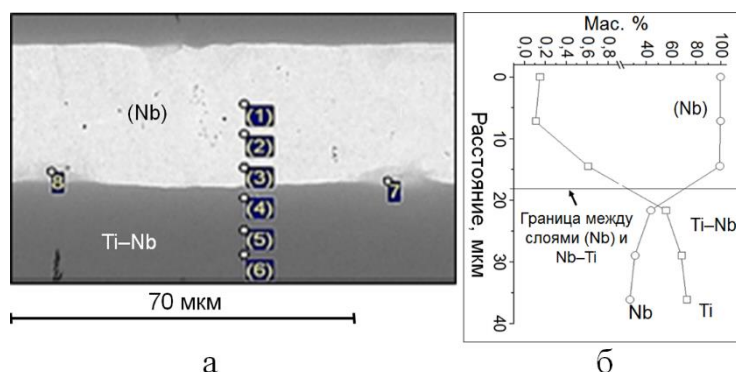


Рисунок 2 – К результатам локального PCA: фрагмент структуры (а) и концентрационные профили Ti и Nb(б) на границе между слоями из ниобиевого твердого раствора (Nb) и (Nb–Ti)-сплава

Титан же в слоях ниобия растворялся незначительно: в середине Nb-слоя меньше 0,2 мас. % (см. рис. 2, б). Это показывает, что твердофазное взаимодействие между слоями происходит за счет диффузии ниобия в Ti-слой и положительно влияет на формирование в композите слоистой структуры, одним из слоев которой должен быть слой Nb-сплава с 50 мас. % Ti. Он обладает лучшим сочетанием сверхпроводящих характеристик в системе Nb–Ti. Другими слоями должны быть Nb-слои с как можно меньшим содержанием титана, чтобы быть несверхпроводящими уже в малых магнитных полях. Нами было показано [13], что несверхпроводящие дефекты являются более эффективными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей, чем сверхпроводящие.

На рисунке 3 представлена структура поперечного сечения многослойной ленты толщиной ~0,2 мм после ДС и прокатки. Исходной заготовкой был Nb/Ti-композит, содержавший 40 Nb- и 39 Ti-слоев. Светлые слои – Nb-твердый раствор (Nb) с титаном в количестве нескольких десятых процента. Темные слои – сплав Nb–(20–30) мас.%Ti. Как обычно, в направлении поперек прокатки ламинарность слоистой структуры выражена в большей степени, чем вдоль неё. В сечении, совпадающем с направлением прокатки (см. рисунок 3, б), в слоях NbTi-сплава присутствует большое количество утолщений дискообразной формы.

Расчетные толщины слоев (Nb) и Nb–Ti в уже прокатанной ленте по окончании 1-го цикла равнялись соответственно 2,7 и 2,4 мкм. Но в действительности их толщина варьировалась от нескольких до 10–15 мкм.

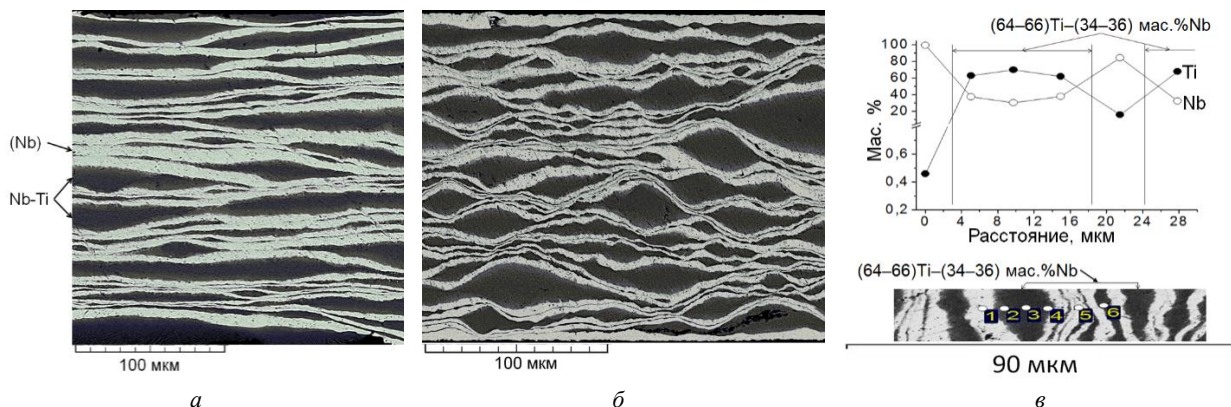


Рисунок 3 – Микроструктура Nb/Ti-композитной ленты толщиной 0,2 мм после ДС и прокатки после 1-го цикла поперек (а) и вдоль прокатки (б) и результаты локального PCA (в)

РС-анализ поперечного сечения ленты (Nb)/Nb–Ti подтвердил предыдущие результаты. Темные слои ниобий-титанового сплава содержали ~34,5 мас.%Ti – это средняя концентрация титана, рассчитанная по четырем спектрам 2, 3, 4 и 6, приходящихся на слои Nb–Ti (рис. 3, в).

2-й цикл. На рис. 4 представлена макроструктура пакета после ДС 2-го цикла, собиравшегося из 9 отрезков ленты после 1-го цикла, и результаты РС-анализа, проведенного на одном из участков его сечения при большом увеличении. Рассматриваемое сечение пакета ориентировано параллельно направлению прокатки фольг.

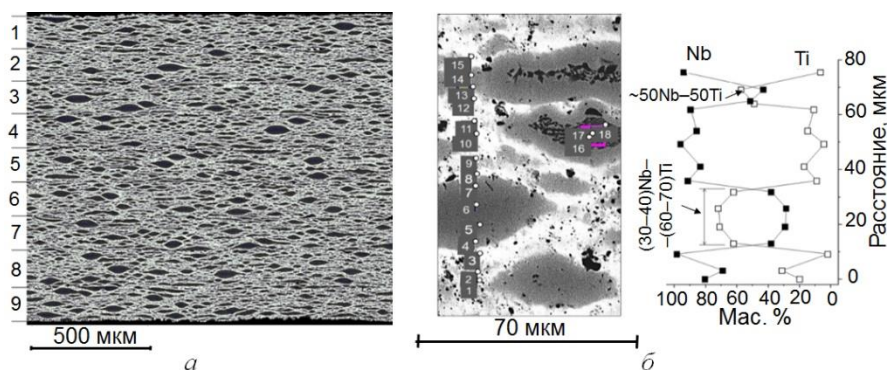


Рисунок 4 – 2-й цикл: макроструктура поперечного сечения пакета из 9 отрезков ленты после 1-го цикла (а) и результаты РСА (б). ДС: 950°C при 19 МПа в течение 2 ч

Слоистый характер структуры определяется как светлой, так и тёмной компонентами материала. В светлой фазе содержание титана не превышает 10–15 мас.%. Значительно чаще в ней его содержится от 1 до 3–4 мас.%. Эта компонента создает связную непрерывную систему. Компонента серого цвета из ниобиевого сплава с содержанием титана 50–70 мас.% образует вытянутые, нередко приобретающие дискообразную форму прерывающиеся включения. Отсюда напрашивается кажущийся вывод, что Nb-сплав, ответственный за высокий сверхпроводящий ток проводника, не имеет связных токовых путей. В средней области некоторых включений отмечено присутствие включений, отличающихся от окружающего объема своим черным цветом (спектры 16–18, см. рисунок 4, б). Они обогащены титаном. Их состав: 21–24Nb и 79–76 мас.%Ti.

Многослойные ленты, предназначенные для сверхпроводящих испытаний, получали прокаткой пакетов, собиравшихся из отрезков многослойной ленты после 1-го цикла (1), Cu-полос как стабилизаторов (2) и тонких Nb-фольг, прокладываемых между отрезками после 1-го цикла и меди в качестве диффузионных барьеров (3). Структуры двух таких композитов после сварки во 2-м цикле, ещё не подвергавшихся прокатке, показаны на рис. 5, а и б. Первый состоит из семи многослойных отрезков (Nb)/Nb–Ti, двух наружных Cu-обкладок и двух барьерных Nb-прослоек. Второй композит, кроме двух наружных, содержит еще внутренний Cu-слой, две пачки из сложенных вместе 4-х многослойных отрезков (Nb)/Nb–Ti после 1-го цикла и четыре барьерные Nb-прослойки, разделяющих Cu и (Nb)/Nb–Ti. Проводящие сверхток объемы с 2-фазной слоистой структурой (Nb) + (Nb–Ti) в 1-м и 2-м композитах составляют 79,6 и 75,3 об.%.

Концентрационные профили ниобия и титана показывали, что в объеме (Nb)/(Nb–Ti) слои чистого титана отсутствовали. Наибольшее его содержание, ~70 мас.%, было в структурных элементах дискообразной формы темного цвета. Другие участки слоев сплава Nb–Ti выглядят светлыми по контрасту. Это является косвенным доказательством того, что в них ниобия содержится больше, чем в спектрах 4–7. И, действительно, спектры 13 и 14 (см. рисунок 4, б) показывают ~50 мас.%Nb и ~50 мас.%Ti.

В слоях светлого контраста, идентифицированных как Nb-твердый раствор, концентрация титана в лучшем случае не превышала 20, а часто оставалась на уровне нескольких мас.%. Резюмируя вышесказанное, можно констатировать, что твердофазное взаимодействие между ниобием и титаном происходит, в основном, за счет диффузии ниобия в титановые слои, а не в обратном направлении.

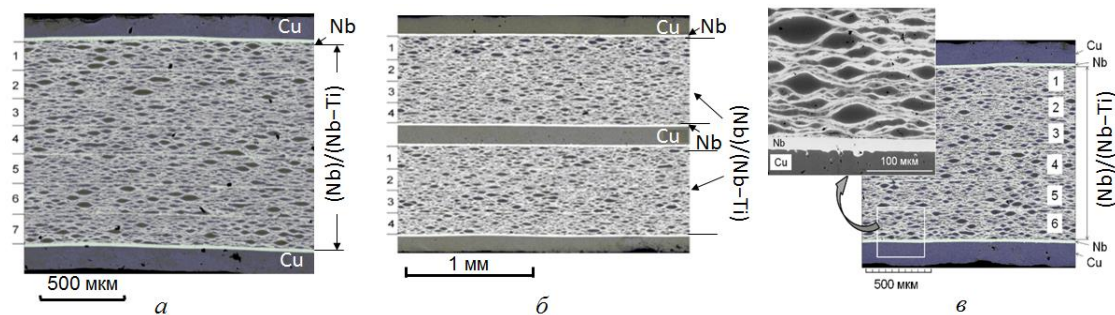


Рисунок 5 – Структура композитов после ДС во 2-м цикле: а – 2 Cu-слоя, 2 Nb-прослойки и 7 отрезков ленты (Nb)/Nb–Ti после 1-го цикла; б – 3 Cu-слоя, 4 Nb-прослойки и 2 пачки по 4 отрезка (Nb)/Nb–Ti

На рис. 5, представлен композит с 6-ю многослойными (Nb–Ti)-отрезками после 1-го этапа ДС. Здесь приведен фрагмент пакета после ДС, показывающий в увеличенном масштабе Cu-наружное стабилизирующее покрытие, Nb-диффузионный барьеры набор-«пачку» из шести многослойный отрезков композита после 1-го этапа сварки.

Измерение критического тока. Низкотемпературные измерения проводились на образцах ленты, полученных прокаткой композитов, приведенных на рисунке 5. Характерные микроструктуры испытываемых лент с двумя вариантами медной стабилизации показаны на рис. 6. В отличие от структуры композита до прокатки, слоистые структуры тонких лент представлены состоящими из непрерывающихся слоев NbTi-сплава и твердого раствора (Nb) темно-серого и светлого контрастов соответственно.

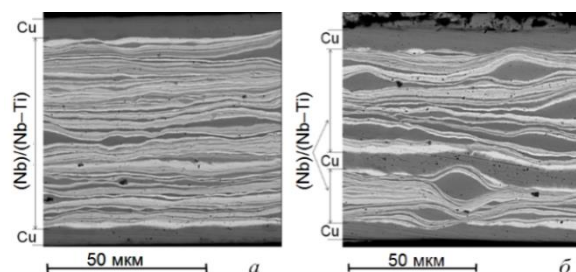


Рисунок 6– Микроструктура поперечного сечения многослойной сверхпроводящей ленты на основе сплава Nb–Ti с двумя (а) и тремя (б) стабилизирующими медными слоями

Образцами для измерений критического тока I_c служили отрезки многослойной ленты толщиной 0,1 мм и шириной 1 мм. Измерения проводились в криостате с жидким гелием в магнитном поле H , создаваемом сверхпроводящим соленоидом, при перпендикулярной $H \perp (ab)$ и параллельной $H \parallel (ab)$ ориентациях направления магнитного поля H и плоскости прокатки ленты (ab) (см. далее). Транспортный ток I через образец в обоих случаях был перпендикулярен магнитному полю H соленоида.

На рисунке 7 представлены вольт-амперные характеристики многослойной ленты в полях 1, 3 и 5 Тл и $H \parallel (ab)$ и зависимости критического I_c от H при $H \parallel (ab)$ и $H \perp (ab)$. Две экспериментальные точки со «стрелками вверх» указывают на то, что транспортный ток такой силы не разрушил сверхпроводящее состояние образца.

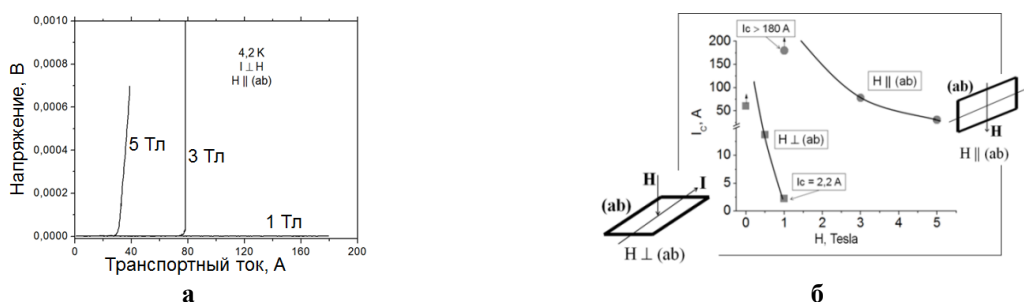


Рисунок 7 – Вольт-амперные характеристики многослойной сверхпроводящей ленты из сплава Nb–Ti при $H \parallel (ab)$ и $H = 1, 3$ и 5 Тл (а) и зависимости $I_c(H)$ при $H \parallel (ab)$ и $H \perp (ab)$ (б)

При $H \perp (ab)$ I_c резко падал с увеличением поля уже в диапазоне от 0 до 1 Тл (см. рис. 9,б). В то время как при ориентации $H \parallel (ab)$ он плавно понижался, оставаясь при 5 Тл на уровне ~30 А, что соответствует конструктивной критической плотности тока, равной $3 \cdot 10^4 \text{ А/см}^2$. Анизотропия I_c , равная отношению $I_{c\parallel}/I_{c\perp}$, рассчитанная для магнитного поля $H = 1$ Тл, была >82 . Это свидетельствует о закреплении сверхпроводящих вихрей, локализуемых в сплаве Nb–Ti, на границах между (Nb) и NbTi – несверхпроводящих слоев Nb-твердого раствора (Nb) и сплава Nb–Ti, несущего сверхпроводящий ток.

Выводы

1. На основании проведенного РС-анализа можно сделать заключение, что в многослойном Nb/Ti-композите в результате твердофазного взаимодействия между слоями ниобия и титана в процессе диффузионной сварки под давлением за два цикла формируются слои сверхпроводящего сплава Nb–Ti состава Nb50Ti и близкого к нему.

2. Слои сплава Nb50Ti, имея наиболее высокое второе критическое магнитное поле, способны проводить большой электрический ток в магнитных полях 5 Тл и более. Прослойки Nb-твердого раствора с содержанием титана до 5–10 мас.% переходят в нормальное состояние уже в малых магнитных полях и создают границы (Nb)/NbTi, являющиеся эффективными центрами закрепления сверхпроводящих вихрей. Это подтверждает большая анизотропия критического тока $I_{c\parallel}/I_{c\perp} > 82$ в $H = 1$ Тл.

3. В многожильных сверхпроводниках из Nb–Ti сплава промышленного изготовления центрами закрепления сверхпроводящего потока являются частицы α -фазы, выделяющиеся при длительных (300–350 ч) низкотемпературных (300–320°C) отжигах уже готовых проводов. В композитном сверхпроводящем материале

Cu/Nb/NbTi твердофазного изготовления, в которых закрепление вихрей происходит на границах (Nb)/NbTi, высокая критическая плотность тока достигалась без низкотемпературного отжига.

Литература:

1. *Металловедение и металлофизика сверхпроводников*. (Труды I совещания по металловедению и металлофизике сверхпроводников). Отв. редакторы Е.М. Савицкий, В.В. Барон. М.: «Наука», 1965, 168 с.
2. *Металловедение, физикохимия и металлофизика сверхпроводников*. (Труды II и III совещаний по металловедению, физикохимии и металлофизике сверхпроводников). Отв. редакторы Е.М. Савицкий, В.В. Барон. М.: «Наука», 1967, 188 с.
3. *Физикохимия, металловедение и металлофизика сверхпроводников*. (Труды IV Всесоюзного совещания по физикохимии, металловедению и металлофизике сверхпроводников). Отв. редакторы Е.М. Савицкий, В.В. Барон. М.: «Наука», 1969, 160 с.
4. *Проблемы сверхпроводящих материалов*. (Труды V Всесоюзного совещания по физикохимии, металловедению и металлофизике сверхпроводников). Отв. редакторы Е.М. Савицкий, В.В. Барон. М.: «Наука», 1970, 232 с.
5. *Сверхпроводящие сплавы и соединения*. (Труды VI Всесоюзного совещания по проблеме сверхпроводящих материалов). Редакционная коллегия Е.М. Савицкий (отв. редактор), В.В. Барон, Л.Ф. Мызенкова. М.: «Наука», 1972, 208 с.
6. *Структура и свойства сверхпроводящих материалов*. Редакционная коллегия Е.М. Савицкий (отв. редактор), В.В. Барон, Л.Ф. Мызенкова. М.: «Наука», 1974, 184 с.
7. *Физикохимия сверхпроводников*. Отв. ред. Е.М. Савицкий. М.: «Наука», 1976, 136 с.
8. Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Зверев В.Н. Получение, механические и сверхпроводящие свойства наноструктурных многослойных композитов Nb/Nb–Ti. *Известия высших учебных заведений. Серия: физика*, 2010, №3/2, с. 144-150.
9. Коржов В.П., Карпов М.И., Зверев В.Н. Сверхпроводимость и структура многослойных нанокompозитов Cu/Nb/Nb–Ti. *Журнал общей химии*, 2010, т. 80, вып. 6, с. 933-937.
10. Шмидт В.В. *Введение в физику сверхпроводников*. М.: «Наука», 1982, 240 с.
11. Карпов М.И., Коржов В.П., Внуков В.И., Волков К.Г., Медведь Н.В. Сверхпроводящий критический ток в наноламинате Cu–Nb. *Материаловедение*, 2005, № 1, с. 43-47.
12. Karpov Mikhail I., Korzhov Valery P., Prokhorov Dmitry V., Zheltyakova Irina S., Stroganov Tatiana S., Vnuikov Victor I. Preparation, structure and high temperature properties of layered Nb/Al- and Ti/Al-composites. *J. Intern. Scient. Public.: Materials, Methods and Technologies*, 2014, vol. 8, pp. 177–185.
13. Баранов И.А., Бычков Ю.Ф., Коржов В.П., Мальцев В.А., Славгородский М.П., Шмудевич Р.С. Влияние родия на сверхпроводящие свойства циркония в некоторых его сплавах. *Сверхпроводящие сплавы и соединения*. М.: «Наука», 1972, с. 140-147.

SOLID-PHASE TECHNOLOGY FOR PRODUCING MULTILAYER TAPES BASED ON Nb-50 Ti ALLOY FOR SUPERCONDUCTING MAGNETIC SYSTEMS OF MEDICAL MR-TOMOGRAPHERS

Korzhov V.P., Zverev V.N.

Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Moscow region, Chernogolovka, st. Academician Osipyan, 2
e-mail: korzhov@issp.ac.ru; zverev@issp.ac.ru

Abstract. By diffusion welding and rolling of artificially assembled packages of niobium, titanium and copper foils in two cycles, a multilayer tape of Nb–50Ti alloy with Cu-stabilization was obtained. Diffusion between the Nb- and Ti-layers with the formation of an Nb–Ti alloy of the expected composition occurred due to the diffusion of niobium atoms into the Ti-layers. Measurements of the critical current for a perpendicular and parallel orientation of the magnetic field relative to the plane of the layers showed «giant» anisotropy, which indicated that superconducting vortices were pinned exclusively at the boundaries between the layers of the NbTi-alloy and the Nb-solid solution. The tape can be used in magnetic systems for MR-tomographs.

Keywords: superconductivity, Nb–50Ti-alloy, multilayer tape, Cu-stabilization, solid-phase technology, mutual diffusion, critical current, superconducting vortex, pinning.

ВЛИЯНИЕ ВАНАДИЯ НА СТРУКТУРУ И ЖАРОПРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ Nb-V/Al, ПОЛУЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Прохоров Д.В., Коржов В.П.

Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432 Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2
e-mail: prohorov@issp.ac.ru; korzhov@issp.ac.ru

Аннотация. Представлены микроструктура и характеристики жаропрочности слоистых композитов из сплавов Nb–V и интерметаллических соединений с алюминием. Композиты получали диффузионной сваркой пакетов под давлением, состоящих из фольг алюминия и сплавов ниобия с ванадием. Пакеты отличались содержанием ванадия в сплаве: 5, 10 и 15 ат. %, остальное ниобий. После сварки композиты имели структуры из вязко-пластичных слоев (Nb–V)-сплава и упрочняющих алюминидных слоев. Композиты характеризовались вязко-пластичным характером разрушения и более высокими значениями прочности при комнатной температуре и температурах до 1300°C, по сравнению с композитами без ванадия.

Ключевые слова: слоистый композит, сплавы ниобий-ванадий, микроструктура, интерметаллическое соединение, диффузионная сварка, реактивная диффузия, многослойная структура, прочность, ползучесть.

Введение

Существует объективная необходимость в разработке конструкционных жаропрочных материалов нового поколения. Одними из немногих основных претендентов на эту роль являются ниобиевые сплавы. Интерес к сплавам заключается в получении из них деталей машин и механизмов для работы в нагруженном состоянии при температурах до 1300°C и, возможно, выше. Требования, предъявляемые к материалам, – это высокие значения прочности, сопротивления ползучести и фазовой стабильности при рабочих температурах в сочетании с хорошей трещиностойкостью при комнатной температуре и низкой плотностью [1, 2].

В настоящее время наиболее распространенным материалом для изготовления, например, турбинных лопаток остаются никелевые суперсплавы. Однако их эксплуатационные свойства вплотную приблизились к теоретическому пределу и дальнейшее их повышение стало объективно невозможным [3, 4]. Взамен Ni-сплавам исследуются сплавы на основе систем Nb–Si, Nb–Al, Mo–Si и некоторых других [5–10]. На этом месте надо объяснить в том, что упомянутые работы относятся к литым сплавам. Но они ни на йоту не отражают реального масштаба публикуемых работ, посвященных жаропрочным сплавам, получаемым различными плавильными технологиями. Жаропрочный композит, рассматриваемый в этом сообщении формируется по технологии, не имеющей аналогий с расплавленными методами.

Объединение Nb-сплава и его соединений с Al, Si и Sn в структуре композита снижает его плотность, по сравнению с плотностью ниобия и его сплавов, вследствие относительно низкой плотности алюминидов [8]. Но, так как все интерметаллиды являются хрупкими, особенно в нормальных условиях, то возникает проблема трещиностойкости материала, которая, однако, не является непреодолимой. Оптимальная организация структуры композита способна обеспечить ему приемлемую трещиностойкость при комнатной температуре.

Для формирования слоистой структуры жаропрочных материалов на основе системы Nb–Al в мировой практике широко используются методы послойного напыления [11–14]. В России для материалов со слоистыми структурами больше принята твердофазная технология, заключающаяся в диффузионной сварке искусственно формируемых многослойных пакетов или в диффузионной сварке и последующей прокатке пакетов, в частности, на вакуумном прокатном стане и далее прокатке при комнатной температуре [15, 16]. В таком способе удовлетворительная стойкость против растрескивания, необходимая слоистым композитам, достигается чередованием хрупких слоев интерметаллических соединений с относительно пластичными слоями твердых растворов основного металла. Если иметь в виду масштабность технологий получения композита в будущем, то мы считаем, что напылительные технологии проигрывают технологиям диффузионной сварки и прокатки.

В этой работе мы используем методы плавления только для получения сплавов ниобий-ванадий.

Несмотря на достаточно большое количество работ по жаропрочным материалам нового поколения, в литературе отсутствуют данные о влиянии различных металлов и, в частности, ванадия на структуру и механические характеристики слоистых Nb-композитов. По данным же достаточно большого количества работ о влиянии ванадия на механические свойства литых сплавов, легирование ванадием приводит к улучшению их пластичности. Подобные исследования предприняты и в данной работе.

Материалы, диффузионная сварка пакетов и методики исследования

В качестве исходных металлов использовали Nb- и V-прокаты, из которых выплавляли сплавы ниобия с 5, 10 и 15 ат.% ванадия методом левитации при давлении аргона $(0,35–0,45) \times 10^5$ Па во взвешенном состоянии с частотой вращающегося электромагнитного поля ~ 200 кГц. После выдержки в жидком состоянии в течение 1–2 мин поле отключали, и образцы падали под действием силы тяжести в Si-изложницу массой 480 гс внутренней «плоской полостью» толщиной 4 и длиной 20 мм, где происходила кристаллизация слитка в условиях закалки. Полученные слитки в виде пластин толщиной ~ 4 мм для защиты от возможного окисления

вставляли в капсулы из нержавеющей стали и прокатывали на вакуумном прокатном стане с предварительным нагревом до 1000°C и степенью деформации ~50%. После горячей прокатки образцы извлекали из капсул и прокатывали уже при комнатной температуре до ленты толщиной 150 мкм.

Многослойные пакеты собирали из чередующихся фольг прокатанных слитков Nb–V и Al-фольг толщиной 12 мкм, прокладываемой в два слоя. Расчетная толщина пакета составляла ~2 мм.

Формирование слоистой структуры композитов осуществлялось в процессе диффузионной сварки (ДС) многослойных пакетов, которую проводили на установке с графитовым нагревателем, рассчитанную на максимальную нагрузку 10 Т и температуру до 1700°C. Свариваемый пакет помещался между подвижным и неподвижным пуансонами. Между наружными поверхностями пакета и пуансонами прокладывали два слоя графитовой ленты марки «Графлекс». Температуру сварки контролировали (W–Re)-термопарой.

Сварку пакетов проводили в вакууме не ниже 10⁻⁴ мм рт. ст. сначала при 500°C в течение 1 ч и давлении 4,1 МПа. Затем температуру повышали до 1700°C, и пакет выдерживали в течение 15 мин без давления, а затем еще 15 мин под давлением 30,6 МПа. После сварки пакеты имели размеры 35 × 20 × 2 мм.

Полученные слоистые композиты разрезали на стержни для структурных исследований и механических испытаний на трехточечный изгиб и трещиностойкость. После резки все поверхности образцов подвергались сначала абразивной шлифовке и затем полировке.

Исследования микроструктуры и локальный рентгеновский спектральный анализ (ЛРСА) выполняли на цифровых электронных сканирующих микроскопах Tescan VEGA-II XMU и CamScan MV230 при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе электронного зонда 200 пА. Размер зонда – 0,16 мкм. Обработку спектров характеристического рентгеновского излучения выполняли с помощью пакета программ, разработанной фирмой Oxford Instruments, в основу расчетной части которых заложен алгоритм внесения матричных поправок PAP [17].

Испытания образцов на кратковременную, со скоростью нагружения 0,5 мм/мин, и длительную прочности проводили при температурах от 20 до 1300°C по схеме 3-точечного изгиба в вакуумной камере, совмещенной с испытательной машиной «Instron» в атмосфере аргона высокой чистоты. Для обеспечения должной жесткости оснастки при температурных испытаниях опоры изготавливались из специальных жаропрочных керамик на основе силицидов тугоплавких металлов.

Предел прочности [18] σ_b определяли при максимальной нагрузке Р по известной формуле: $\sigma_b = 3PL/2bh^2$, где Р – нагрузка, L – расстояние между опорами, b и h – ширина и высота образца соответственно.

Ползучесть композитов исследовали на образцах с размерами 2,5 × 2 × 20 мм при 1300°C в атмосфере аргона. Определение относительной скорости деформации $\dot{\epsilon}$ на участке установившейся ползучести проводили, исходя из задачи изгиба стержня (рис. 1).

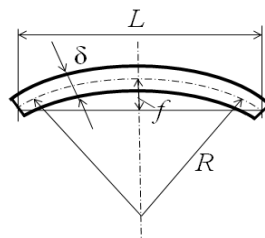


Рисунок 1 – Стержень толщиной δ при изгибе: f – прогиб, R – радиус изгиба

Согласно данной задаче $f = R - \sqrt{R^2 - \frac{L^2}{4}}$ (1), где L – расстояние между опорами. Для случая, когда $R \gg L$: $f = R - R(1 - \frac{1}{8} \frac{L^2}{R^2})$ (2), где $R = \frac{1}{8} \frac{L^2}{f}$. Тогда относительная деформация ϵ равна: $\epsilon = \frac{2\pi(R + \frac{\delta}{2}) - 2\pi R}{2\pi R} = \frac{\delta}{2R}$ (3). Подставив выражение для R в (3), получим $\epsilon = \frac{\delta}{2} \frac{1}{\frac{1}{8} \frac{L^2}{f}} = \frac{4\delta}{L^2} f$ и $\dot{\epsilon} = \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \frac{4\delta}{L^2} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{4\delta}{L^2} \dot{f}$ (4). Использовали

следующий вид зависимости скорости ползучести от напряжения и температуры: $\dot{\epsilon} = \frac{4\delta}{L^2} \dot{f}$ (5), где $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации (c^{-1}), $\dot{f}$ – скорость прогиба (мм/с), δ – высота образца (мм) и L – расстояние между опорами (мм).

Экспериментальные результаты

Микроструктура композитов. Выплавленные и прокатанные сплавы Nb–V имели однородную структуру непрерывных твердых растворов ниобия и ванадия без каких-либо других структурных составляющих.

Структура поперечного сечения композита со сплавом Nb–5 ат. %V (рис. 2,а) представляла собой чередование светлых слоев толщиной до 100 мкм и тонких, порядка 10 мкм, слоевого цвета. При большем увеличении они имели три слоя (рис. 2,б).

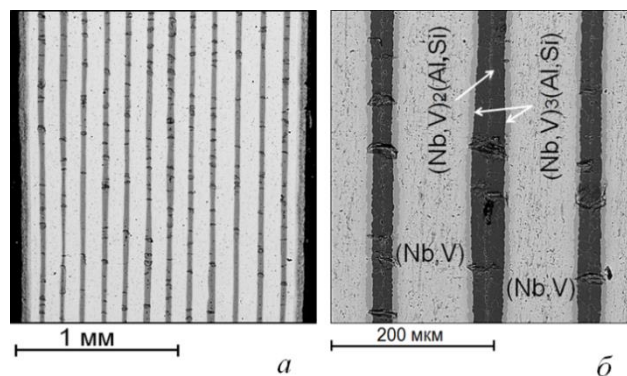


Рисунок 2 – Макро- (а) и микроструктура (б) слоистого композита Nb5V/Al на основе сплава Nb–5 ат. %V после ДС

По данным локального PCA (рис. 3, а) структура диффузионных слоев в композите (Nb5V)/Al состояла из слоя соединения $(\text{Nb,V})_2(\text{Al,Si})$ толщиной 30–35 мкм, заключенного между двумя тонкими (5–8 мкм) слоями соединения $(\text{Nb,V})_3(\text{Al,Si})$. В обоих интерметаллических соединениях обнаружен кремний на уровне 0,5 ат.%, присутствовавший в алюминии в качестве примеси. Относительно распределения ванадия можно сказать, что в ниобии его присутствие ограничено 4 ат. %, а в слоях интерметаллических соединений $(\text{Nb,V})_3(\text{Al,Si})$ и $(\text{Nb,V})_2(\text{Al,Si})$ – 0,5 и 1 ат.% соответственно.

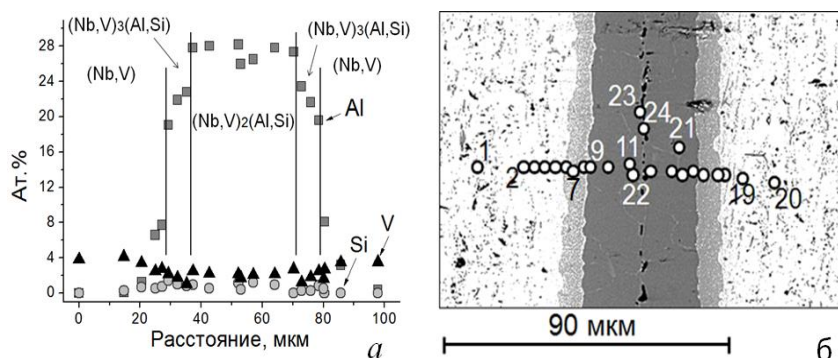


Рисунок 3 – Результаты локального РС-анализа (а) и микроструктура зоны взаимодействия между слоями сплава и алюминия (б) в слоистом композите Nb5V/Al после диффузионной сварки: 1–24 – точки локального РС-анализа

Микроструктура слоя, образовавшегося в результате взаимной диффузии алюминия и сплава, показана на рис. 3, б. Отметим присутствие в центральной части слоя соединения $(\text{Nb,V})_2(\text{Al,Si})$ строчки темных включений оксида Al_2O_3 (точки локального PCA – 23 и 24).

Аналогичные исследования представлены для композита на основе сплава Nb–15 ат. %V. При одинаковых конструкциях исходных пакетов и режимах ДС макро- и микроструктуры композитов (Nb5V)/Al и (Nb15V)/Al значительно отличались (рис. 4).

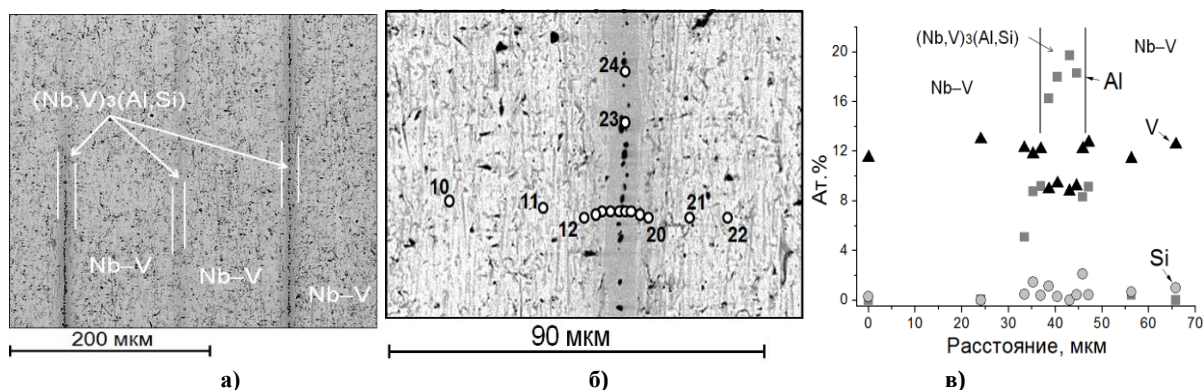


Рисунок 4 – Структуры композита Nb15V/Al после ДС (а), зоны взаимодействия сплава и алюминия (б) и данные локального PCA (в): 10–24 точки локального PCA

Результаты РС-анализа композита с 15 ат. %V (рис. 4,б) показали, что слой, образовавшийся при ДС, был соединением $(Nb,V)_3(Al,Si)$, в котором растворено 8 ат.%V. В слоях $(Nb-V)$ -сплава содержалось 12 ат.%V. Точки анализа 23 и 24 (см. рис.4,б) показывают на Al_2O_3 в центре слоёв $(Nb,V)_3(Al,Si)$.

Подводя итог микроструктурным исследованиям, можно отметить, что:

- слоистая структура композитов состоит из вязко-пластичных слоёв $(Nb-V)$ -сплавов и упрочняющих интерметаллических слоёв соединений $(Nb,V)_3Al$ и $(Nb,V)_2Al$ с небольшим содержанием кремния;
- растворимость ванадия в слоях интерметаллида $(Nb,V)_3(Al,Si)$ составляла ~0,5 в композите Nb5V/Al, от 3 до 4 – в композите Nb10V/Al и 8 ат.% – в композите Nb15V/Al;
- концентрации ванадия в слоях интерметаллида $(Nb,V)_2(Al,Si)$ были на уровне ~1 и ~5 ат.% для композитов Nb5V/Al и Nb10V/Al соответственно.

Кроме того, в диффузионных зонах композитов со сплавами Nb–5 и 10 ат.%V можно наблюдать полный набор интерметаллических соединений системы Nb–Al, как-то: $(Nb,V)_3(Al,Si)$, $(Nb,V)_2(Al,Si)$ и $(Nb,V)(Al,Si)_3$. Но в композите Nb15V/Al присутствовало лишь соединение $(Nb,V)_3(Al,Si)$, местами переходящее в «концентрированный» твердый раствор алюминия в сплаве Nb–15 ат.%V. Отсюда можно сделать вывод, что ванадий ускоряет образование интерметаллических соединений ниобия с алюминием.

Прочностные испытания на изгиб. Зависимость кратковременной прочности на изгиб σ_B композитов от температуры испытания в интервале от комнатной до 1300°C представлены на рис. 5. Прочность композитов в зависимости от содержания ванадия в сплаве Nb–V показала монотонный рост от 660 до ~1215 МПа как при комнатной температуре, так и при 1300°C – от ~265 до 390 МПа.

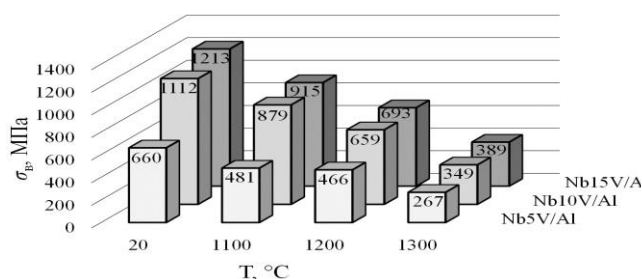


Рисунок 5 – Зависимость средних значений σ_B от температуры испытания и содержания ванадия

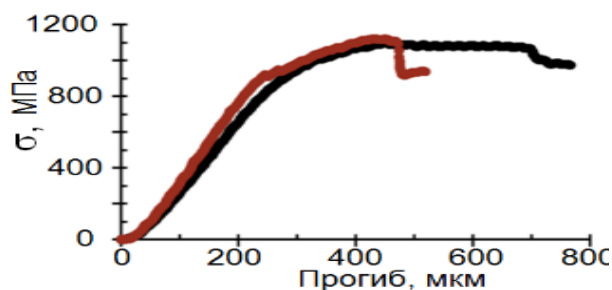


Рисунок 6 – Кривая испытаний слоистого композита Nb10V/Al при комнатной температуре

Испытания композитных образцов на изгиб при комнатной температуре показали вязко-пластичный характер разрушения (рис. 6). Нагрузка прикладывалась перпендикулярно слоям. Максимум на кривых нагрузка-перемещение соответствовал прогибу без разрушения, равному 400 мкм. Композитные образцы из сплавов Nb–5 и 10 ат.%V продолжали изгибаться, не разрушаясь, вплоть до прогиба, равного 700–800 мкм.

Разрушение композитов характеризовалось «расслоенным» механизмом. Расслоения имелись вдоль хрупких интерметаллических слоёв образца, как менее трещиностойких структурных элементов в композите.

При разрушении отдельных слоёв $(Nb-V)$ -сплава, напротив, проявлялись вязко-пластичные признаки. Все торцы слоёв имели утонение своей серединной части, свидетельствующее об этом.

Испытания на ползучесть. Экспериментальные зависимости для композитных образцов, испытанных на ползучесть при 1300°C представлены на рис. 7.

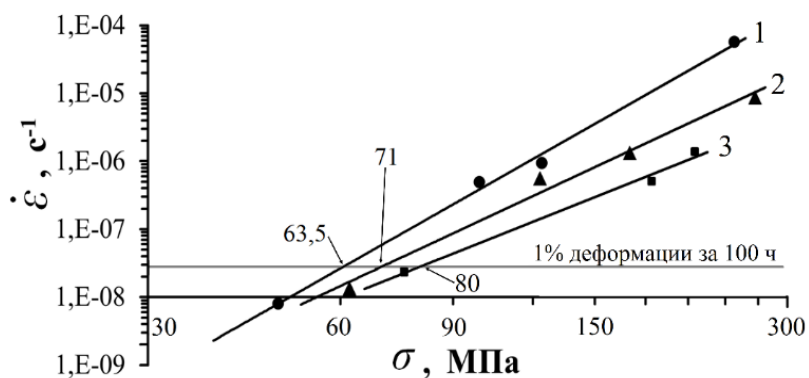


Рисунок 7 – Зависимости скорости деформации ползучести от напряжения для композитов Nb5V/Al (1), Nb10V/Al (2) и Nb15V/Al (3) при температуре 1300°C

Испытания композитов на ползучесть показали, что величина напряжения, вызывающего деформацию, равную 1% за 100 чили, так называемая, 100-часовую прочность композитов из сплавов Nb–15, 10 и 5 ат. %V равнялась соответственно 80, 71 и 63,5 МПа.

Однако показатели степени n (от 3,75 до 5,73) композитов – достаточно большие, что указывает на чувствительность исследуемых композитов к изменению прикладываемого напряжения и может негативно сказываться на эксплуатационных свойствах материала.

Обсуждение полученных результатов

Исследования микроструктуры показали, что ванадий ускорял реактивную диффузию между слоями сплавов Nb–V и Al в свариваемых пакетах NbV/Al. Это следовало из того, что при одинаковых режимах сварки в композите со сплавом Nb–5 ат. %V зона взаимодействия состояла из слоев $(Nb,V)_2(Al,Si)$ и $(Nb,V)_3(Al,Si)$ ограниченных явными фазовыми границами. В отличие от него в композите с 15 ат. %V зона взаимодействия характеризовалась почти полным отсутствием фазовых границ и состояла только из соединения $(Nb,V)_2(Al,Si)$. Композит из Nb-сплава с 10 ат. %V занимал промежуточное положение. Однако композит Nb15V/Al имел лучшие, по сравнению с другими композитами, прочностные свойства.

Различные растворимости ванадия в Nb_3Al и Nb_2Al можно объяснить, основываясь на диаграммах состояний Nb–Al и V–Al. При атмосферном давлении диаграмма V–Al не содержит соединения V_3Al , родственное соединению Nb_3Al . Но зато она содержит соединение-«близнец» интерметаллиду Nb_2Al (33,3 ат. %Al) – V_5Al_3 (37,5 ат. %Al). Отсюда и большая растворимость ванадия в Nb_2Al , чем в Nb_3Al .

Достигнутые результаты по прочности сравнимы с аналогичными данными для высоколегированных эвтектических сплавов системы Nb–Si [19], но по вязко-пластичным свойствам намного превосходят их. Но дело в том, что, если трещиностойкость полученных композитов рассчитывать по общепринятой методике после изгибных испытаний образцов с надрезом, то из-за их высокой пластичности расчеты её будут не корректными. Поэтому у нас нет численных значений этой характеристики композитов.

Выводы

1. Из данных ЛПС-анализа следовало, что ванадий в интерметаллических слоях Nb_3Al и Nb_2Al растворялся в значимо различных количествах соответственно:

- 0,5 и 1,0 – в композите Nb5V/Al при его содержании в сплаве, равном 4 ат. %;
- 3,5 и 5,0 – в композите Nb10V/Al при содержании его в сплаве, равном 8 ат. %.

В композите Nb15V/Al присутствовал только слой соединения $(Nb,V)_3Al$ с 8 ат. % ванадия при содержании его в сплаве, равном ~12 ат. %.

2. Механические испытания слоистых композитов на кратковременную прочность показали монотонный рост прочности с увеличением содержания ванадия в сплаве Nb–V, как при комнатной температуре, так и при 1100–1300°C. Композит Nb15V/Al имел наиболее высокие значения прочности, равные ~1200 и ~390 МПа соответственно при 20 и 1300°C и вязко-пластичном характере разрушения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-33-01266 мол_а.

Литература:

1. TorusPress. V.A. Skibin. M.: 2006, 459 с.
2. *Высокотемпературные газовые турбины*. Под ред. М.Я. Иванова. М.: ТПУСПРЕСС, 2010, 304 с.
3. Ospennikova O.G. Development strategies of high-temperature alloys and special steels, protective and thermoprotective coatings. *Aviat. Mater. Techn.*, 2012, No 5, pp. 19–36.
4. Светлов И.Л. Высокотемпературные Nb–Si-композиты, *Материаловедение*, 2010, № 9, с. 29–38.
5. Svetlov I.L., Karpov M.I., Neyman A.V., Stroganova T.S. Temperature dependence of the ultimate strength of in-situ multicomponent Nb–Si–X (X= Ti, Hf, W, Cr, Al, Mo) composites. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2018, No 4, pp. 348–353.
6. Zhao J.-C., Westbrook J.H. Ultrahigh-Temperature Materials for Jet Engines. *MRS Bulletin*. September, 2003, pp. 622–630.
7. Bewlay B.P., Jackson M.R., Zhao J.C. et al. A Review of Very-High-Temperature Nb–Silicide–Based Composites. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, vol. 34, pp. 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. *Intermetallic*, 2002, vol. 10, No 5, pp. 441–458.
9. Jéhanno P. et al. Superplasticity of a multiphase refractory Mo–Si–B alloy. *Scripta Materialia*, 2006, vol. 55, No 6, pp. 525–528.
10. Li Z.K. et al. Superplasticity of a multiphase fine-grained Mo–Si–B alloy. *Powder technology*, 2011, vol. 214, No 1, pp. 54–56.
11. Cao H., Löfvander J. P., Evans A. G. et al. Mechanical properties of an in situ synthesized Nb/Nb₃Al layered composite. *Materials Science and Engineering*, 1994, vol. 185, No 1–2, pp. 87–95.
12. Rowe R.G., Skelly D.W. The synthesis and evaluation of Nb–Al/Nb laminated composites. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, vol. 273, pp. 411–417.
13. Ucadamo G., Barmak K., Hyun S. et al. Evidence of a two-stage reaction mechanism in sputter deposited Nb–Al multilayer thin films studied by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Materials Letters*, 1999, vol. 42, No 6, pp. 268–273.
14. Wu X., Holmes J.W., Ghosh A.K. Creep and fracture in model niobium-alumina laminates under shear loading. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, vol. 42, No 6, pp. 2069–2081.

15. Коржов В.П., Кийко В.М. Структура и механические свойства слоистых композитов Ni/Al с упрочнением интерметаллидами. *Деформация и разрушение материалов*, 2015, №6, с. 6-11.
16. Коржов, В.П., Карпов М.И., Прохоров Д.В. Многослойная структура и высокотемпературная прочность жаропрочных материалов на основе соединений ниобия с алюминием и кремнием, полученных из композитов Nb-Al и Nb-Si. *Физика и Техника Высоких Давлений*, 2013, т. 23, № 1, с. 99-107.
17. Pouchou J.L., Pichoir F. A new model for quantitative X-ray microanalysis. I. Application to the analysis of homogeneous samples. *Recherche Aerospatiale*, 1984, vol. 3, pp. 13–38.
18. *Основы механики разрушения*. Д. Брок. М.: Высшая школа, 1980, 368 с.
19. Karpov M. I. Niobium-base refractory alloys with silicide and carbide hardening current status and prospects. *Metal Science and Heat Treatment*, 2018, vol. 60, Iss. 1–2, pp. 7–12.

INFLUENCE OF VANADIUM ON THE STRUCTURE AND HEAT RESISTANT CHARACTERISTICS OF LAYERED Nb-V / Al COMPOSITES OBTAINED BY THE SOLID PHASE METHOD

Prokhorov D.V., Korzhov V.P.
Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences
142432 Moscow region, Chernogolovka, st. Academician Osipyan, 2
e-mail: prohorov@issp.ac.ru; korzhov@issp.ac.ru

Abstract. The microstructure and characteristics of the heat resistance of layered composites of Nb–V alloys and intermetallic compounds with aluminum are presented. The composites obtained by diffusion welding under pressure of packages of aluminum foils and foils of niobium alloys with 5, 10, and 15 at. % vanadium had structures representing an alternation of viscous-plastic layers and reinforcing layers of aluminides. The composites were characterized by a viscous-plastic nature of fracture and higher values of strength at room temperature and temperatures up to 1300°C, in comparison with composites without vanadium.

Keywords: layered composite, niobium-vanadium alloys, microstructure, intermetallic compound, diffusion welding, reactive diffusion, multilayer structure, strength, creep.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ, УПРОЧНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ ТАНТАЛА И ИЗГОТОВЛЕННЫХ СВОБОДНЫМ И ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

Пристинский Ю.О., Кузнецова Е.В., Перетягин П.Ю., Смирнов А.В.

Лаборатория трёхмерного структурно-функционального конструирования, ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН»

Россия, 127055, г. Москва, Вадковский пер., д.3а.

email: a.smirnov@stankin.ru

Аннотация. Керамометаллические композиты на основе диоксида циркония с гомогенным распределением упрочняющих частиц тантала (Ta) были получены путем спекания без давления (СС) и искрового плазменного спекания (ИПС). Низкая плотность образцов, изготовленных методом спекания без давления, объясняет их невысокие механические характеристики. В то время как, благодаря упругопластической деформации образованию “мостиков” металлических частиц при возникновении трещины, композиты, спеченные методом ИПС показали высокие значения механических свойств, особенно трещиностойкость равную $16 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Кроме того, ИПС композиты также показали электрическую проводимость, подходящую для возможности применения технологии электроэрозионной проволоочной резки. Следовательно, из них можно получать детали сложной формы с требуемым допуском при одновременном снижении трудоемкости и себестоимости изготовления изделия.

Ключевые слова: керамометаллические композиты, спекание без давления, искровое плазменное спекание, микроструктура, механические свойства, электроэрозионная проволоочная резка.

Введение

Благодаря своим высоким механическим свойствам диоксид циркония (ZrO_2) является перспективным материалом для конструктивных керамических композитов [1]. Эти высокие показатели обеспечиваются тетрагонально-моноклинным фазовым переходом, при котором происходит увеличение объема зерна на 3-5% при воздействии механических напряжений на циркониевую матрицу. При этом происходит тетрагонально-мартенситный фазовый переход что в свою очередь останавливает распространение трещины и увеличивает прочность материала [2].

Однако основным ограничением применения керамики на основе диоксида циркония является ее низкая трещиностойкость. Хрупкая керамика может быть усилена за счет добавления пластичной фазы, например, частиц металла, которые могут рассеивать энергию распространения трещин и замедлять или даже останавливать их распространение [3-5].

Также известно, что на механические свойства керамики могут варьироваться в зависимости от размера зерна, которое, в свою очередь, зависит от условий спекания, а именно температуры и времени. По этой причине искровое плазменное спекание (ИПС) было выбрано чтобы минимизировать нежелательный рост зерна и, следовательно, избежать деградации механических характеристик композитов [6]. Однако недостатком этого метода является высокая стоимость и возможность получения изделий только простой формы. Поэтому в качестве альтернативы была также использована наиболее простая технология спекания-спекание без давления или свободное спекание (СС).

Кроме всего, недостатком керамических изделий является сложность их обработки. В связи с высокой хрупкостью данного материала его обработка на лезвийном оборудовании невозможна. Поэтому для того, чтобы из керамической заготовки получить конечный продукт необходимы дорогостоящие операции алмазного точения и шлифования. В современном производстве резко повысились требования к точности, шероховатости и качественным характеристикам поверхности деталей. Адекватным ответом на эти требования стало активное применение в промышленности процессов электроэрозионной обработки (ЭЭО) [7]. Однако неспособность керамики проводить ток не позволяет обрабатывать её с помощью ЭЭО. Поэтому введение в керамику металлических частиц позволяет не только повысить её механические характеристики, но и снизить её электрическое сопротивление для последующего применения электроэрозии.

Целью данной работы было оценить механические и электрические свойства керамометаллических композитов на основе ZrO_2 с 20% объемной добавкой частиц тантала (Ta) изготовленных по технологиям ИПС и СС. Тантал был выбран не только из-за его электропроводности, но и благодаря его коррозионной стойкости и высоким механическим свойствам. Кроме того, биосовместимость Ta позволяет использовать разработанные керамометаллические композиты для изготовления имплантов [8,9].

Экспериментальная часть

Исходные материалы

Коммерчески доступные порошки были использованы как исходные материалы: (1) поликристаллический тетрагональный диоксид циркония частично стабилизированный 3 mol.% иттрия (3Y-TZP, TosohCorp.) со средним размером частиц $d_{50} = 0.26 \pm 0.05 \text{ мкм}$ и удельной площади поверхности $16 \pm 3 \text{ м}^2/\text{г}$; (2) порошок танталовый (AlfaAesar) с чистотой не менее 99.97% и средним размером частиц $d_{50} = 44 \text{ мкм}$.

Пластически деформированные частицы Ta были получены после размолотия исходного порошка в атриторе HD-01 (UnionProcess, Акрон, Огайо, США) в течение 4 ч в среде изопропилового спирта при соотношении масс циркониевых мелющих тел и порошка 1:5.

Приготовление композитных смесей

Циркониево-танталовые суспензии с добавкой 20 об.% металлической фазы гомогенизировали в шаровой мельнице МШЛ (Промстроймаш, Москва, Россия) в среде изопропилового спирта при 150 об/мин в течение 24 часов, а затем сушили при 90 °С в течение 12 часов в вакуумном сушильном шкафу VO 400 (Mettler, Вангерланд, Германия). Затем порошки были просеяны через сито с размером ячеек 63 мкм на вибромашине ВП-30 (Вибротехник, Санкт-Петербург, Россия).

Спекание

Для исследования механических свойств и плотности образцы были спечены методами искрового плазменного спекания и спекания без давления. При ИПС на машине HP D-25 SD (FCT Systeme GmbH, Рауэнштайн, Германия) компактирование проводили в вакууме при следующих условиях: температура спекания-1400°С, скорость нагрева-200°С/мин, время выдержки - 3 мин, давление прессования-80 МПа. Полученные образцы (далее обозначены как Z₂O-TaSPS) имели диаметр 20 мм и высоту 4 мм.

Перед СС в печи Термионик Т1 (Термионика, Подольск, Россия) порошки были изостатически спрессованы на холодном прессе CP 360 (AIP Inc., Колумбус, Огайо, США) в образцы цилиндрической формы (диаметр 9 мм, длина 50 мм и далее обозначены как Z₂O-TaPS) при 200 МПа, а затем спечены в среде аргона при температуре 1500°С, скорости нагрева и охлаждения-5°С/мин и времени выдержки-2 часа.

Исследование спеченных композитов

Микроструктуру спеченных образцов изучали на подготовленных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN (СЭМ, Tescan, Брно, Чешская Республика). Твердость (HV) спеченных образцов была определена на универсальном микротвердомере Qness Q10A (Qness GmbH, Голлинг, Австрия) по 5 отпечаткам на каждом образце с нагрузкой 490 Н с временем выдержки 10 с. Трещиностойкость (K_{Ic}) и прочность композиций на изгиб (σ_f) были измерены на призматических образцах 3x4x45 мм³ SENB-методом и трехточечным методом, соответственно, на универсальной испытательной машине AutoGraph AG-X 5kN (Shimadzu, Киото, Япония). Плотность спеченных образцов определяли гидростатическим взвешиванием, используя в качестве иммерсионной среды дистиллированную воду. Для определения электрических характеристик исследуемых материалов использовали четырехзондовый метод измерения сопротивления с помощью источника тока Keithley 6220 (Кливленд, Огайо, США) и нановольтметра Keithley 2182A (Кливленд, Огайо, США). ЭЭО образцов были проведены на проволоочно-вырезном станке M500SG (Seibu Electric & Machinery Co., Кога, Япония) с использованием латунной проволоки диаметром 0.25 мм

Результаты

На СЭМ фотографиях, спеченных и полированных образцов можно видеть, что частицы тантала равномерно распределены в матрице (рисунок 1).

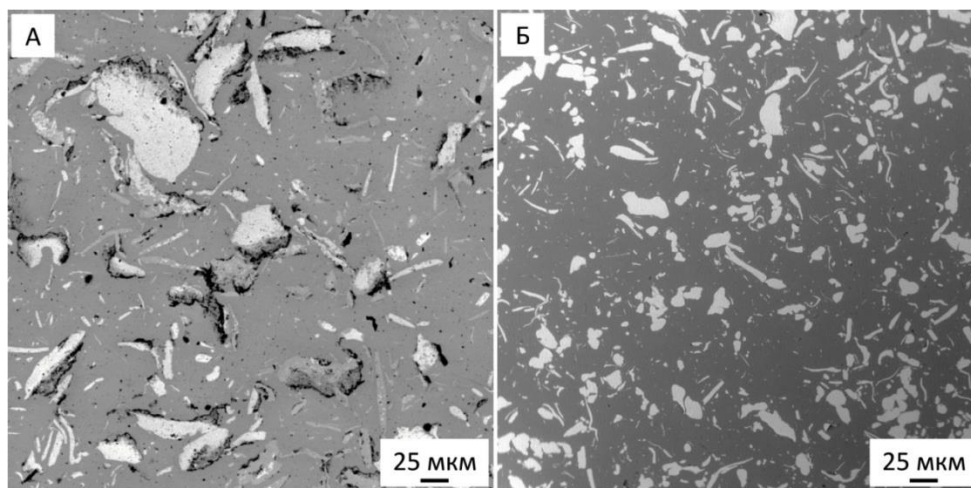


Рисунок 1 – Шлифованная поверхность Z₂O-TaPS (а) и Z₂O-TaSPS (б) композитов

Однако на изображениях образцов после СС хорошо видны поры что подтверждается низким значением плотности (90% от теоретической). С другой стороны, у ИПС образцов плотность составила 98% от теоретической. Значения твердости и трещиностойкости составили 4 ГПа и 8.9 МПа·м^{1/2} для Z₂O-TaPS и 9 ГПа и 16 МПа·м^{1/2} для Z₂O-TaSPS композитов соответственно. Высокое значение трещиностойкости Z₂O-TaSPS композитов связано с пластической деформацией частиц Ta (удлинением и вытягиванием их из циркониевой матрицы) и образованием “мостиков” из металлической фазы, которые соединяют противоположные края трещины замедляют её распространение (рисунок 2).

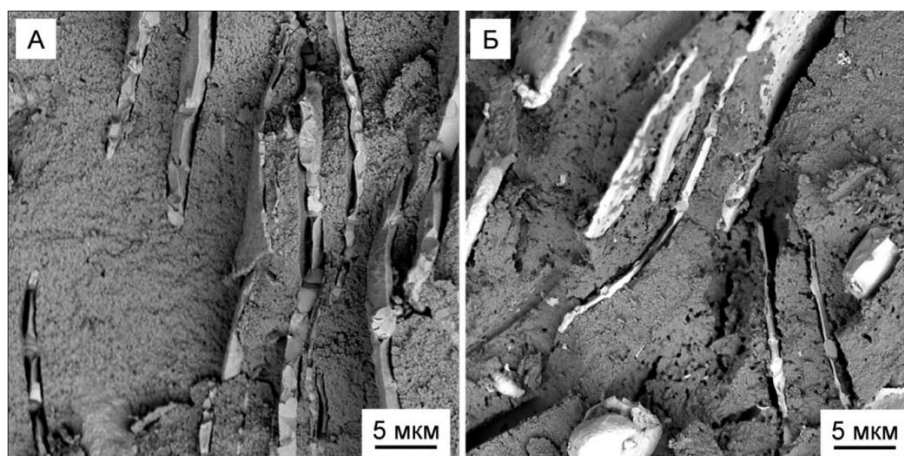


Рисунок 2 – Поверхность излома ZrO_2TaPS (а) и ZrO_2TaSPS (б) композитов

Прочность спеченных образцов возросла от 406 МПа для ZrO_2TaPS до 970 МПа для ZrO_2TaSPS . Высокие характеристики HV и σ_{xy} ZrO_2TaSPS композиций обусловлены плотностью близкой к теоретической достигнутой с помощью применения техники ИПС.

Удельное электрическое сопротивление композитов было равно $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{см}$. Это значение примерно на пять порядков ниже предела (100-300 $\Omega \cdot \text{см}$) необходимого для возможности использования ЭЭО, следовательно, добавление 20 об.% проводящей фазы делает материал пригодным для применения данной технологии (рисунок 3).

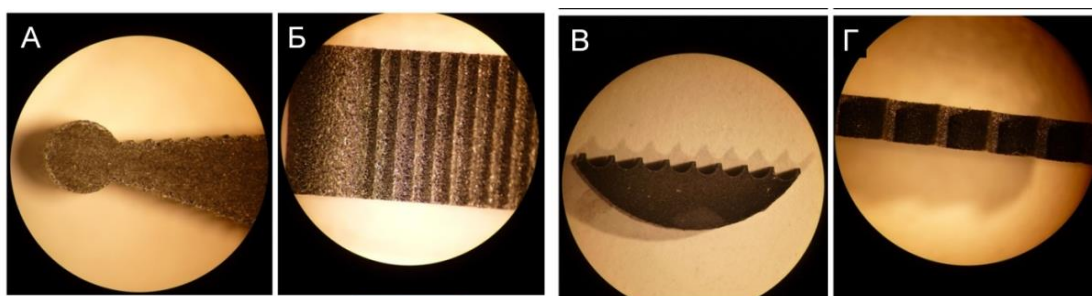


Рисунок 3 – Оптические фотографии образцов полученных электроэрозионной обработкой

Заключение

Полученные результаты четко указывают на то, что помимо исключительных механических свойств, керамометаллические композиты, полученные методом искрового плазменного спекания, также обладают достаточной электропроводностью для изготовления деталей сложной формы методом электроэрозионной обработки.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект 0707-2020-0034).

Литература:

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Мир материалов и технологий: керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018, 357 с.
2. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle, B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, pp. 461–487.
3. Nawa M, Yamazaki K, Sekino T, Niihara K. Microstructure and mechanical properties of 3Y–TZP/Mo nanocomposites—processing a novel interpenetrated intragranular microstructure. *J. Mater. Sci.*, 1996, vol. 31, pp. 2849-2858.
4. Jung Y.G., Choi S., Oh C., Paik U. Residual stress and thermal properties of zirconia/metal (nickel and stainless steel 304) functionally graded materials fabricated by hot pressing. *J. Mater. Sci.*, 1997, vol. 32, pp. 38-3850.
5. Перетягин Н.Ю., Смирнов А., Кузнецова Е.В., Селезнев А.Е., Перетягин П.Ю. Исследование влияния добавления оксида графена на микроструктуру, механические свойства и электропроводность оксидной керамики ZrO_2 , полученной методом искрового плазменного спекания. *Вестник МГТУ Станкин*, 2018, № 4 (47), С. 76-80.
6. Перетягин Н.Ю., Пристинский Ю.О., Перетягин П.Ю. Влияние температуры искрового плазменного спекания на механические свойства боркарбидных композитов, упрочненных графеном. *Вестник современных технологий*, 2019, № 3 (15), С. 31-35.

7. Абляз Т.Р., Ханов А.М., Хурматуллин О.Г. Современные подходы к технологии электроэрозионной обработки материалов. *Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та*, 2012. – 112 с.
8. Welldon K.J., Atkins G.J., Howie D.W., Findlay D.M., Primary human osteoblasts grow into porous tantalum and maintain an osteoblastic phenotype. *J. Biomed. Mater. Res. A.*, 2008, vol. 84 (3), pp. 691-701.
9. Matsuno H., Yokoyama A., Watari F., Uo M., Kawasaki T. Biocompatibility and Osteogenesis of Refractory Metal Implants, Titanium, Hafnium, Niobium, Tantalum and Rhenium. *Biomater.*, 2001, vol. 22 (11), pp. 1253–1262.

MECHANICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF ZrO₂ CERAMIC TOUGHENED BY 20 VOL.% Ta METALLIC PARTICLES FABRICATED BY PRESSURELESS AND SPARK PLASMA SINTERING

Pristinskiy Y.O., Kuznetsova E.V., Ph.D. Peretyagin P.Y., Ph.D. Smirnov A.
Laboratory of 3D Structural and Functional Engineering, MSTU STANKIN
Russian Federation, 127055, Moscow, per. Vadkovsky 3.
e-mail: a.smirnov@stankin.ru

Abstract. Homogeneous ceramic/metal composites were obtained by pressureless sintering (PS) and spark plasma sintering (SPS) using ZrO₂ and lamellar metallic powder of tantalum (20 vol.%) as starting materials. SPSed composites showed a fracture toughness value of 16 MPa·m^{1/2} mainly due to crack bridging of the elastic–plastic deformations of ductile metal particles. Meanwhile the lower value in strength and fracture toughness of PSed samples is related to their low density. Besides exceptional mechanical properties, SPS sintered 3Y-TZP/Ta composites also showed the electrical conductivity suited to wire electrical discharge machining. Therefore, they are suitable to be produced in mechanically performant, complex shape components with the required tolerance while reducing machining costs.

Keywords: Ceramic-metal composites; Pressureless sintering; Spark plasma sintering; Microstructure; Mechanical properties; Wire electrical discharge machining

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ (III) И ТЕРБИЯ (III) НА ОСНОВЕ N-ДОДЕЦИЛИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ЛИГАНДОВ

¹Сарнит Е.А., ²Муртазаева Д.Н., ³Мельникова Е.Д.

¹Таврическая академия (структурное подразделение)

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»

295007 пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, Крым, Россия,

e-mail: easarnit@mail.ru

²Таврическая академия (структурное подразделение)

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»

295007 пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, Крым, Россия,

e-mail: murtazaeva.07@mail.ru

³Медицинская академия имени С. И. Георгиевского (структурное подразделение)

ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»

³295006 бульвар Ленина, 5/7, г. Симферополь, Крым, Россия,

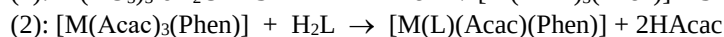
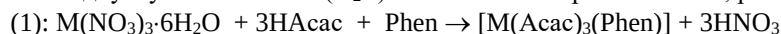
e-mail: Lynx7575@mail.ru

Аннотация. В данной работе приводится методика синтеза и описание свойств гетеролигандных комплексов европия (III) и тербия (III), обладающих люминесценцией, в которых в качестве дополнительного хелатообразующего лиганда использована дикарбоновая кислота. Показано, что N-додецилиминодиуксусная кислота, является подходящим лигандом для синтеза устойчивых комплексов, поскольку расположение донорных атомов азота и кислорода в её молекуле благоприятно для образования пятичленных хелатных циклов, кроме этого, данная кислота является перспективным объектом для получения пленок Ленгмюра-Блоджетт, так как молекула кислоты имеет в составе алифатический неразветвлённый углеводородный радикал. Синтезированные соединения исследованы методами элементного анализа и термогравиметрии; способ координации определен по данным инфракрасной спектроскопии; для твёрдых образцов комплексов зарегистрированы спектры возбуждения и люминесценции. Комплекс европия(III) дает характерное свечение красно-оранжевого цвета, квантовый выход люминесценции составляет 9,7%. Твердый образец комплекса тербия(III) дает характерное свечение зелёного цвета, квантовый выход люминесценции составляет 20,8%.

Ключевые слова: гетеролигандные комплексы европия(III), гетеролигандные комплексы тербия(III), N-додецилиминодиуксусная кислота, пентандион-2,4 (ацетилацетон), 1,10-фенантролин, квантовый выход люминесценции.

Координационные соединения лантанидов способны к фото- и электролюминесценции, обусловленной *f-f*-переходами между электронными уровнями центрального атома [1-3]. Согласно классификации катионов редкоземельных элементов по способности к люминесценции, соединения европия (III) и тербия (III) проявляют люминесценцию в видимой области спектра [4, 5]. Для синтеза гетеролигандных комплексов в качестве лигандов использованы: N-додецилиминодиуксусная кислота, пентандион-2,4 и 1,10-фенантролин, выполняющий в составе комплекса роль «фотоантенны» для передачи энергии излучения на орбитали центрального атома [6].

Синтез координационных соединений осуществлен в две стадии: первая – получение гетеролигандных комплексов на основе 1,10-фенантролина (Phen), ацетилацетона (HAcac) и соли *f*-элемента, растворитель – водный этанол (схема 1); вторая – синтез с использованием промежуточного комплекса и N-додецилиминодиуксусной кислоты (H₂L) в соотношении реагентов 1:1, растворитель – хлороформ (схема 2):



Элементный анализ комплексов выполнен на CHN-анализаторе «Euro EA Elemental Analyser» (кафедра общей и физической химии, Таврическая академия КФУ, г. Симферополь). Данные элементного анализа синтезированных комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Состав и данные элементного анализа комплексов

Соединение (№)	Брутто-формула	Массовая доля (найденно / вычислено)		
		ω(C), %	ω(H), %	ω(N), %
[Eu(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 1)	C ₃₃ H ₄₄ N ₃ EuO ₆	54,78 / 54,24	6,27 / 6,07	5,86 / 5,75
[Tb(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 2)	C ₃₃ H ₄₄ N ₃ TbO ₆	53,62 / 53,73	6,19 / 6,01	5,76 / 5,70

Термогравиметрические исследования проведены на Q-дерииватографе (Центр коллективного пользования «Биопозитивное строительство и ресурсосбережение», Академия строительства и архитектуры КФУ, г.

Симферополь). Данные дифференциального термического и термогравиметрического анализа комплексов представлены в табл. 2.

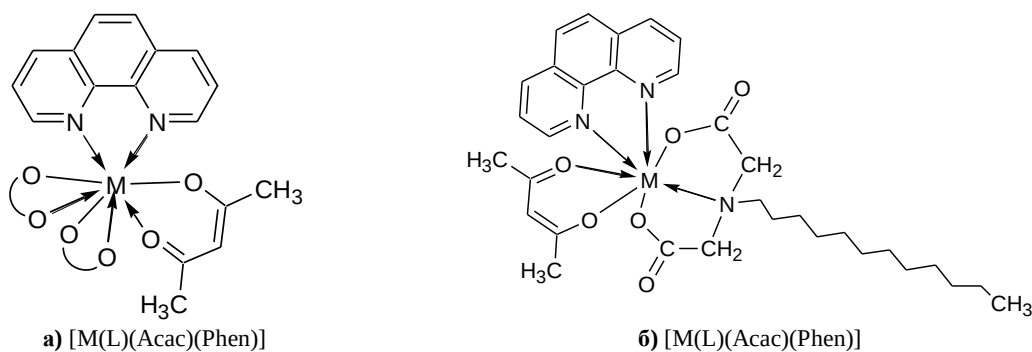
Таблица 2 – Данные дифференциального термического и термогравиметрического анализа комплексов

Соединение (№)	Интервал температур по кривой ДТА, °С	Экстремум по кривой ДТА, °С	Δm , % найденно/ вычислено	Процесс
[Eu(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 1)	100-210	–	6,9 / 6,8	– HAcac
	210-240	229 (+)	34,3 / 32,7	– 2CO ₂
	240-350	–	62,9 / 63,2	– Phen
	350-450	436 (+)	65,9 / –	выгорание органического остатка
	450-490	471 (+)		
	490-778	–	76,9 / –	окончательная потеря массы
[Tb(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 2)	110-220	–	7,0 / 6,8	– HAcac
	220-260	230 (+)	36,0 / 37,4	– 2CO ₂
	260-340	–	64,5 / 63,4	– Phen
	340-420	428 (+)	63,8 / –	выгорание органического остатка
	420-490	475 (+)		
	490-800	–	77,0 / –	окончательная потеря массы

Инфракрасные спектры поглощения исходных и синтезированных соединений зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре “Perkin Elmer” (кафедра общей и физической химии Таврической академии КФУ, г. Симферополь). Для идентификации гетеролигандных комплексов проведено сравнение положения полос поглощения наиболее характеристичных колебаний свободных и координированных органических лигандов: валентных колебаний связи C–N для 1,10-фенантролина; валентных колебаний связей C–O и C=O для енольной формы ацетилацетона; валентных асимметричных и симметричных колебаний карбоксилат-аниона для N-додецилиминодиуксусной кислоты (табл. 3). На основании полученных данных синтезированным комплексам можно приписать следующее строение: промежуточные комплексы имеют состав [M(L)(Acac)(Phen)] (рис. 1–а), итоговые – [M(L)(Acac)(Phen)] (рис. 1–б); 1,10-фенантролин координирован катионом металла через атомы азота с образованием хелатного пятичленного цикла; ацетилацетон координирован в однократно депротонированной енольной форме через два атома кислорода с образованием шестичленного хелатного цикла; N-додецилиминодиуксусная кислота координирована через атомы кислорода однократно депротонированных карбоксилатных групп, о чем свидетельствует значение разности $\Delta\nu$ асимметричных и симметричных валентных колебаний ($\Delta\nu = 241$ и 252 см^{–1} для комплекса Eu³⁺ и Tb³⁺ соответственно); в координации участвует также атом азота с образованием двух пятичленных хелатных циклов, о чем свидетельствует низкочастотное смещение полосы валентных колебаний связи C–N до 1330 (для свободной кислоты) и 1325 см^{–1} соответственно (для координированной кислоты).

Таблица 3 – Данные ИК спектроскопии ($\bar{\nu}$ max, см^{–1}) гетеролигандных комплексов европия(III) и тербия(III) с ацетилацетоном, 1,10-фенантролином и N-додецилиминодиуксусной кислотой (H₂L)

Тип колебания	H ₂ L	[Eu(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 1)	[Tb(L)(Acac)(Phen)] (комплекс 2)
$\nu(\text{OH})$	3020	–	–
$\nu(\text{C}=\text{O})_{(\text{C}-\text{COOH})}$	1703	–	–
$\nu(\text{COH})_{(\text{C}-\text{COOH})}$	1430	–	–
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1338	1330	1325
$\nu(\text{C}-\text{O})_{(\text{C}-\text{COOH})}$	1293	–	–
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	–	1587	1604
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	–	1346	1352
$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	–	241	252
Основные полосы поглощения ацетилацетона (HAcac-H) и 1,10-фенантролина (Phen):			
$\nu(\text{C}=\text{O})$	Acac [–]	1630	1650
$\nu(\text{C}-\text{O})$	Acac [–]	1135 (сл.)	1104 (сл.)
$\nu(\text{C}_{\text{ар}}-\text{N})$	Phen	1427 (ш.)	1420 (ш.)

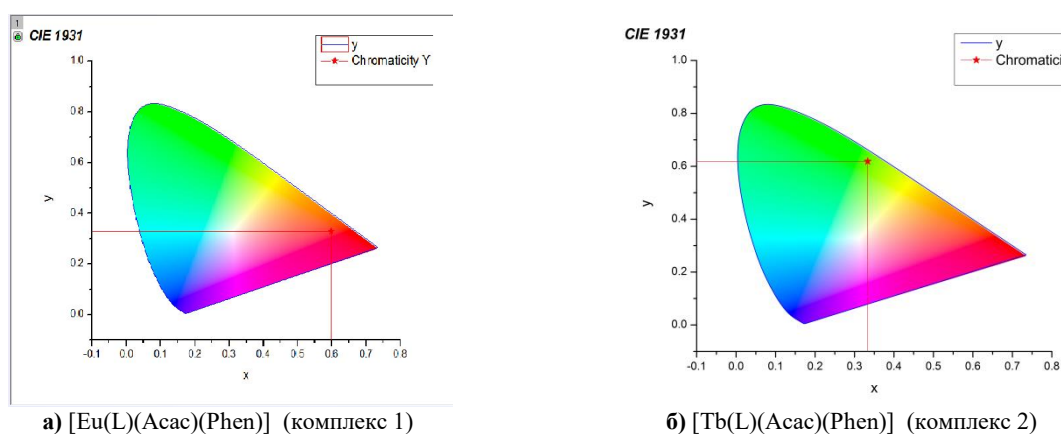
**Рисунок 1** – Строение гетеролигандных комплексов (M = Eu, Tb)

Спектры возбуждения и люминесценции синтезированных комплексов зарегистрированы с использованием спектрофлуориметра «Fluoromax-4» (HORIBA Scientific) с Хе-лампой (кафедра общей и физической химии, Таврическая академия КФУ, г. Симферополь). В таблице 4 приведены значения положения максимумов и интенсивность наиболее интенсивных полос в спектре люминесценции твердых образцов синтезированных комплексов европия(III) и тербия(III).

Таблица 4 – Параметры спектров люминесценции твёрдых образцов комплексов

Соединение (№)	$\lambda_{\text{люм.}}$, нм	$I_{\text{люм}} \times 10^{-5}$	Электронный переход
[Eu(L)(Acac)Phen] (комплекс 1)	590	14	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
	612	43	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
	688	12	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
	700	18	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
[Tb(L)(Acac)Phen] (комплекс 2)	448	24	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$
	545	108	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$
	583	18	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$
	620	16	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$

На рис. 2-а приведена цветовая диаграмма, отражающая положение максимума люминесценции твёрдого образца комплекса [Eu(L)(Acac)(Phen)], точка максимума с координатами: $x = 0,60$; $y = 0,34$ соответствует красно-оранжевой области спектра. На рис. 2-б приведена цветовая диаграмма, отражающая положение максимума люминесценции твёрдого образца комплекса [Tb(L)(Acac)(Phen)], точка максимума имеет следующие координаты: $x = 0,33$; $y = 0,62$ и соответствует зеленой области спектра.

**Рисунок 2** – Цветовые диаграммы люминесценции твёрдых образцов комплексов

В результате работы получены и исследованы гетеролигандные моноядерные комплексы европия(III) и тербия(III) с N-додецилиминодиуксусной кислотой, ацетилацетоном и 1,10-фенантролином; показано, что в данных соединениях соотношение металл : N-додецилиминодиуксусная кислота составляет 1 : 1. По данным инфракрасной спектроскопии определён способ координации N-додецилиминодиуксусной кислоты, выполняющей роль тридентатного лиганда: координация осуществляется через монодентатно координированные карбоксилат-анионы и атом азота с образованием двух пятичленных хелатных циклов. Для твёрдых образцов синтезированных гетеролигандных комплексов европия(III) и тербия(III) изучены спектры возбуждения и люминесценции; определен квантовый выход люминесценции, составляющий 9,7 и 20,8% соответственно.

Литература:

1. Ермолаев Л.В., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука. 1977, стр. 616.
2. Latva M., Takalo H., Mukkala V.M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. *J. Luminesc.*, V.75, 1997, p. 149-169.
3. Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарёв М.Н. Координационные соединения редкоземельных металлов с органическими лигандами для электролюминесцентных диодов. - *Успехи химии*, 2005, Т. 74, № 12, с. 1193-1215.
4. Алакаева Л.А., Ульбашева Р.Д. Люминесцентные методы исследования комплексных соединений. Нальчик: Изд-во Каб-Балк. ун-та. 2003, стр. 58.
5. Головина А.П., Рунов В.К., Савдокасова С.К. Собственная люминесценция неорганических ионов и её аналитическое использование. Определение малых концентраций элементов. М.: Наука. 1986, с. 205-225.
6. Тодуа П.А., Шестакова В.Н. Применение сверхтонких слоев органических материалов в перспективных устройствах твердотельной электроники. С-Пб.: Сер. Образцовые и высокоточные измерения. 1989, с. 14-18.

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENCE OF EUROPIUM (III), TERBIUM (III)
HETEROLIGAND COMPLEX BASED ON
N-DODECYLIMINODIACETIC ACID AND
ADDITIONAL CHELATING LIGANDS**

¹Sarnit E.A., ²Murtazaeva D.N., ³Melnikova E.D.

¹Tauride Academy of Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky
295007 Vernadsky avenue, 4, Simferopol, Crimea, Russian Federation,
e-mail: easarnit@mail.ru

²Tauride Academy of Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky
295007 Vernadsky avenue, 4, Simferopol, Crimea, Russian Federation,
e-mail: murtazaeva.07@mail.ru

³Medical Academy named after S.I. Georgievsky of
Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky
295006 Lenin Boulevard, 5/7, Simferopol, Crimea, Russian Federation,
e-mail: Lynx7575@mail.ru

Abstract. In this work, we present a procedure for the synthesis and description of the properties of heteroligand complexes of europium (III) and terbium (III) with luminescence, in which as additional chelating ligand the dicarboxylic acid was used. It is shown that N-dodecyliminodiacetic acid is a suitable ligand for the synthesis of stable complexes, since the arrangement of donor nitrogen and oxygen atoms in its molecule is favourable for the formation of five-membered chelate rings; in addition, this acid is a promising object for obtaining Langmuir-Blodgett films, since the acid molecule contains an aliphatic unbranched hydrocarbon radical. The synthesized compounds were investigated by the methods of elemental analysis and thermogravimetry; the method of coordination is determined by the data of infrared spectroscopy; for solid samples of the complexes the excitation and luminescence spectra were recorded. The europium(III) complex gives a characteristic red-orange glow, the quantum yield of luminescence is 9.7%, a solid sample of the terbium(III) complex gives a characteristic green glow, the quantum yield of luminescence is 20.8%.

Keywords: heteroligand complexes of europium(III), heteroligand complexes of terbium(III), N-dodecyliminodiacetic acid, pentandione-2,4 (acetylacetone), 1,10-phenanthroline, quantum yield of luminescence.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДОПОДОБНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОСТРУКТУР

Голубева О.Ю.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им.И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

e-mail: olga_isc@mail.ru

Аннотация. В статье представлен обзор результатов исследований, направленных на решение задачи синтеза новых веществ и материалов с улучшенными и новыми свойствами с использованием природоподобных технологий. В частности, представлены результаты разработки физико-химических основ направленного гидротермального синтеза пористых наноразмерных алюмосиликатов со слоистой и каркасной структурой заданного химического состава, структуры и морфологии, а также принципов получения на их основе новых функциональных материалов для решения актуальных задач медицины, экологии и катализа. Определены основные закономерности влияния условий гидротермального синтеза на кристаллизацию и трансформацию пористых алюмосиликатов с заданной морфологией – в форме нанослоев, нанотрубок, сферических частиц, наногубок и пакетных структур. Впервые получены алюмосиликаты со структурой галлаузита с наногубчатой морфологией. Исследованы пористо-текстурные и сорбционные свойства синтезированных силикатных наноструктур по отношению к неорганическим катионам, органическим красителям и лекарственным препаратам. Установлено, что синтезированные алюмосиликаты являются высоко эффективными универсальными сорбентами разнозаряженных ионов из водных растворов, по своим характеристикам превосходящими природные аналоги. Показана перспективность разработки систем адресной доставки лекарственных препаратов, а также новых эффективных сорбентов медицинского назначения для раневой хирургии и энтеросорбции на основе синтезированных алюмосиликатов. Исследовано влияние химического состава, размеров частицы и морфологии на биологическую активность синтетических алюмосиликатов. Путем модификации поверхности синтетических алюмосиликатов наночастицами серебра и их биоконъюгатами получены материалы, обладающие каталитической и антимикробной активностью, а также магнитной восприимчивостью.

Ключевые слова: силикаты, гидротермальный синтез, нанотрубки, наногубки, сорбенты, катализаторы, энтеросорбция, антимикробная активность.

Пористые алюмосиликаты обладают большим потенциалом для разработки новых инновационных материалов, таких как материалы медицинского назначения (носители лекарственных препаратов, энтеросорбенты, материалы для аппликационной сорбции), носители катализаторов, матрицы для стабилизации металлических наночастиц и кластеров, сорбенты для очистки промышленных и сточных вод, наполнители полимерных нанокомпозитов. К наиболее интересным представителям пористых алюмосиликатов можно отнести цеолиты и слоистые силикаты (глины).

Природные глинистые минералы и цеолиты являются сложными и непостоянными по составу многокомпонентными системами. Их физико-химические свойства существенно зависят от содержания основной фазы в породе, типа катионообменной формы и характера примесей. Эти обстоятельства ограничивают более широкое использование глинистых минералов и цеолитов в ряде областей, особенно в тех, где необходимо постоянство структурных и физико-химических характеристик. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности при разработке новых лекарственных препаратов или форм их доставки.

Большинство алюмосиликатов представляют собой малотоксичные, биоразлагаемые материалы, с хорошо развитой пористостью, высокой сорбционной способностью и высокими показателями фактора формы. Это обуславливает значительный интерес исследователей к природным глинистым минералам со слоистой и нанотубулярной морфологией, такими как монтмориллонит, галлаузит, каолинит и ряд других. Природные алюмосиликатные минералы представляют огромный научный интерес, так как они могут формировать большое количество различных морфологий – слои, трубки, цилиндры, сферы и др. К минералам, способным формироваться в форме нанотрубок относятся галлаузит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), имоголит ($\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$) и хризотил ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). При этом необходимо отметить, что трубчатая морфология не является для них основной. Так, известно, что галлаузит может формировать до 10 различных морфологий – трубки, сферы, волокна, цилиндры и др. Некоторые алюмосиликаты, такие как, например, монтмориллонит $(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, каолинит $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в природе присутствуют преимущественно со слоистой морфологией.

Условия направленного гидротермального синтеза теоретически позволяют осуществлять синтез алюмосиликатов с заданными характеристиками, такими как морфология (нанослои, нанотрубки, пакетные

структуры), химический состав, размеры частиц, свойства поверхности, микроструктурные и пористо-текстурные характеристики. В тоже время достаточной экспериментальной и теоретической базы для направленного синтеза алюмосиликатных наноструктур с заданными характеристиками до сих пор не существовало.

В ИХС РАН были разработаны методики и получены оригинальные результаты исследования влияния условий синтеза на кристаллизацию и морфологию алюмосиликатов со структурами монтмориллонита, каолинита и галлуазита, а также цеолитов ряда структур (например, [1-2]).

На основании результатов исследования синтетических алюмосиликатов методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии определены условия образования изучаемых алюмосиликатов в форме нанослоев, нанолепестков, пластин, сфер и нанотрубок (рис. 1). Впервые показана возможность формирования алюмосиликатов с новой, не описанной ранее губчатой морфологией (рис. 1в). Впервые получены результаты исследования влияния морфологии слоистых силикатных наноструктур на их физико-химические свойства, в частности – на их сорбционную способность (рис. 2), и биологическую активность (на примере гемолитической активности).

Несмотря на то, что о существовании сферических форм каолинита было известно давно, исследований физико-химических свойств никто не проводил. Обычно внимание исследователей приковано к нанотубулярным морфологиям. Однако наши исследования показали, что сферическая форма каолинита не менее, а возможно, даже более интересна с точки зрения ее возможностей применения для решения задач медицины, в частности – доставки лекарственных препаратов. Так, сорбционная способность такой морфологии значительно выше, чем нанотрубчатой, при этом токсичность, как показали совместные исследования сотрудников ИХС РАН и ФГБНУ Института экспериментальной медицины, практически отсутствует.

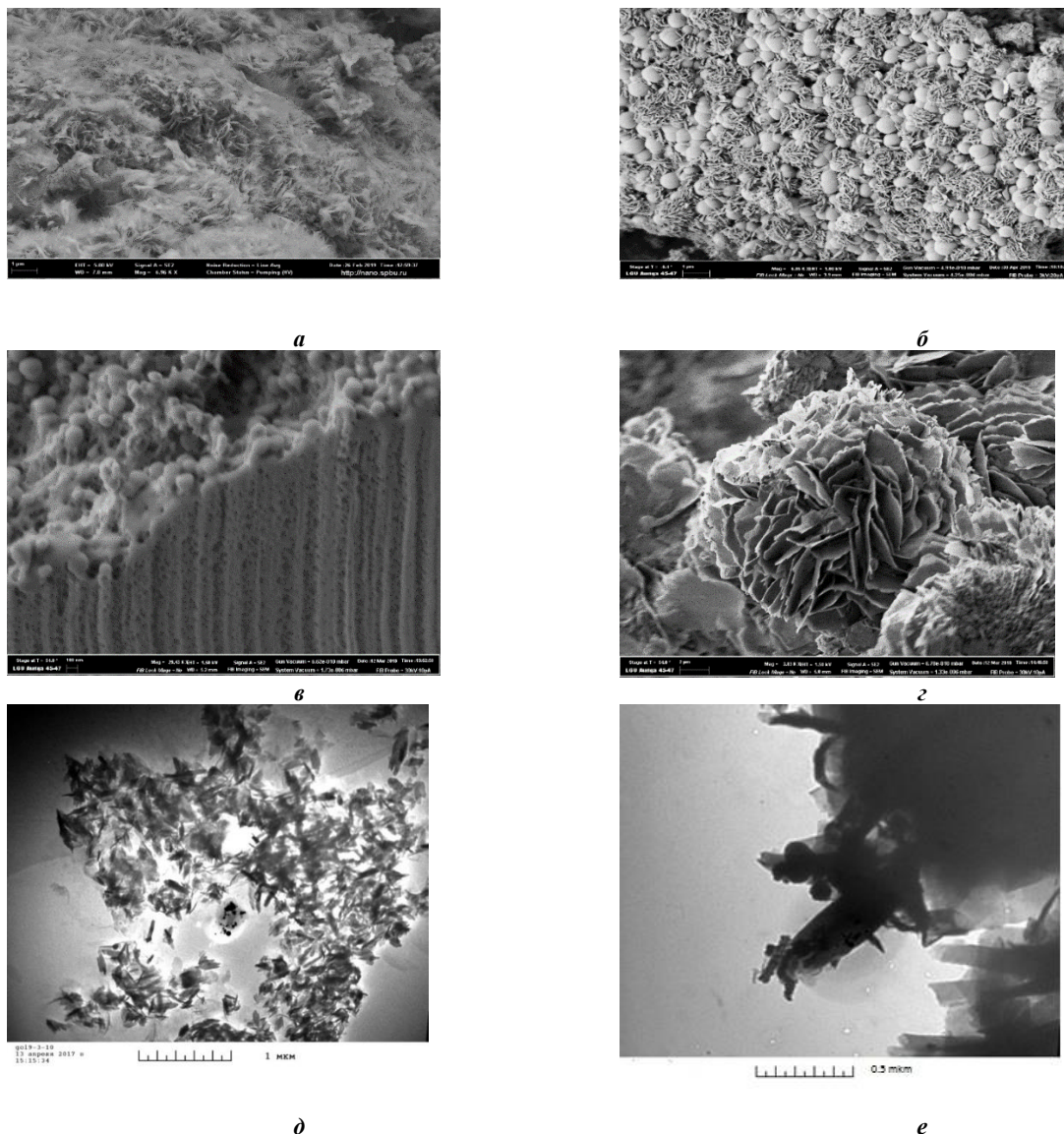


Рисунок 1 – Примеры полученных морфологий алюмосиликатов со структурами галлуазита и монтмориллонита: *а* – нанослои, *б* – смесь сферической морфологии и пластинчатой, *в* – губчатая морфологи, *г* – пластинки, *д, е* – примеры нанотрубчатой морфологии галлуазита и монтмориллонита соответственно.

На рис. 2. представлены результаты исследования сорбционной емкости синтетических образцов различной морфологии, а также их сравнение с природными образцами того же химического состава – природного нанотрубчатого галлуазита и каолина с пластинчатой морфологией частиц, а также известного эффективного сорбента – активированного угля. Сравнение результатов показывает, что синтетические алюмосиликаты с наногубчатой и сферической морфологией частиц превосходят по своей сорбционной емкости природные аналоги и могут конкурировать с известными сорбентами, представленными на рынке.

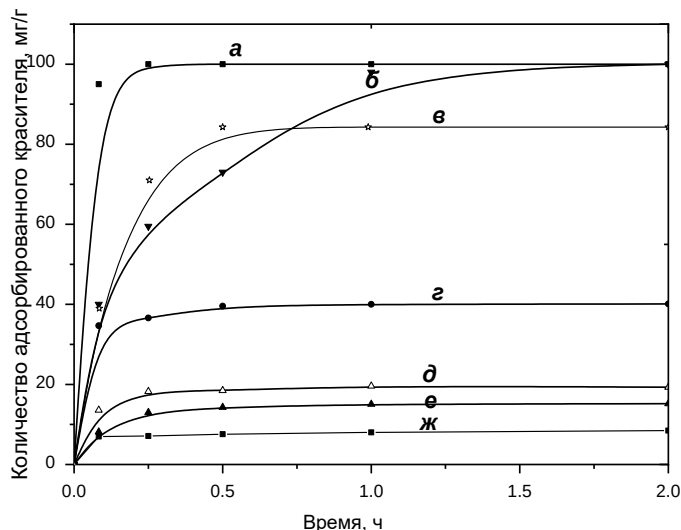


Рисунок 2 - Кинетические кривые сорбции красителя метиленового голубого пористыми алюмосиликатами различной морфологии: *а* – образец с наногубчатой морфологией, *б* – активированный уголь (для сравнения), *в* – образец со сферической морфологией, *г* – природный нанотрубчатый галлуазит, *д* – образец со смешанной морфологией (сферы, трубки, пластины), *е* – природный каолин; *ж* – образец с пластинчатой морфологией.

Кроме того, исследования сорбционной емкости образцов алюмосиликатов различной морфологии показали, что слоистые силикаты со структурой галлуазита со сферической и наногубчатой морфологиями могут рассматриваться как универсальные сорбенты, одинаково эффективно сорбирующие как положительно- так и отрицательно заряженные ионы из водных растворов.

Исследована сорбционная способность синтетических пористых алюмосиликатов различных структур и морфологий по отношению к неорганическим катионам (свинец, медь), органическим красителям (метиленовый синий, кармуазин), лекарственным препаратам (тиамин гидрохлорид, фторурацил). Исследованы биологическая и каталитическая активность алюмосиликатов различных составов и размеров частиц. Определены морфологии и структуры алюмосиликатов, наиболее подходящие для дальнейшего использования для решения задач медицины и экологии. Модификация поверхности пористых алюмосиликатов заданных структур и морфологий открывает дополнительные возможности для получения новых функциональных материалов с улучшенными и новыми свойствами. Так, путем модификации поверхности алюмосиликатов наночастицами серебра, а также их биоконъюгатами с природными полипептидами, были получены материалы, обладающие высокой сорбционной емкостью по отношению к маркерам эндогенной интоксикации и высокой антимикробной активностью по отношению к грамположительным и грамотрицательным бактериям. Кроме того, в ИХС РАН разработана технология синтеза наноразмерных цеолитов с магнитным ядром, что позволяет получать материалы, обладающие сорбционной емкостью и магнитной восприимчивостью [3]. Данные материалы можно рассматривать как основу разработки систем адресной доставки лекарственных препаратов для химиотерапии.

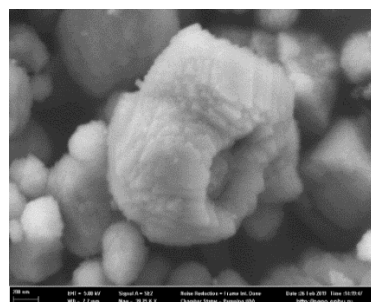
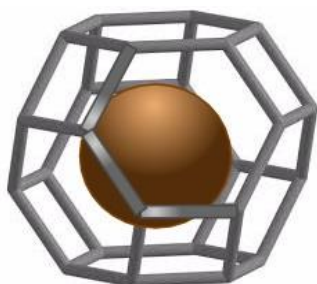


Рисунок 3 - Наноцеолиты с магнитным ядром – основа системы адресной доставки лекарственных препаратов.

Таким образом, возможность получения алюмосиликатных наноструктур заданного химического состава, структуры и морфологии, с контролируемыми микроструктурными и пористо-текстурными характеристиками, а также определенными физико-химическими свойствами и биологической активностью в условиях направленного гидротермального синтеза открывает большие перспективы для разработки материалов с новыми и улучшенными свойствами для решения целого ряда задач медицины, экологии и катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00156.

Литература:

1. Golubeva O.Yu. Survey of the History of Development of Research in the Directed Synthesis of Zeolites at the Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences. *Petroleum Chemistry*, 2019, V. 59, N 3. pp. 318-326.
2. Golubeva, O.Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, V. 224, pp. 271-276.
3. Golubeva O.Yu., Brazovskaya E.Yu., Ul'yanova N.Yu., Morozova Yu.A. Development of approaches for designing and preparing magnetic nanocomposites based on zeolites Beta and magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions. *Glass Physics and Chemistry*, 2018, V. 44. N 2, pp. 108-114.

USING OF NATURAL-LIKE TECHNOLOGIES FOR THE DEVELOPMENT OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON ALUMINOSILICATE NANOSTRUCTURES

Golubeva O.Yu.

Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences
199034, St. Petersburg nab. Makarova, 2
e-mail: olga_isc@mail.ru

Abstract. The article presents an overview of research results aimed at solving the problem of synthesizing new substances and materials with improved and new properties using nature-like technologies. In particular, the results of the development of the physicochemical foundations of the directed hydrothermal synthesis of porous nanosized aluminosilicates with a layered and frame structure of a given chemical composition, structure and morphology, as well as the principles of obtaining new functional materials on their basis for solving urgent problems of medicine, ecology and catalysis are presented. The main regularities of the influence of the conditions of hydrothermal synthesis on the crystallization and transformation of porous aluminosilicates with a given morphology - in the form of nanolayers, nanotubes, spherical particles, nano-sponges and packet structures - have been determined. For the first time aluminosilicates with a halloysite structure with nano-spongy morphology were obtained. The porous-textural and sorption properties of the synthesized silicate nanostructures with respect to inorganic cations, organic dyes, and drugs have been investigated. It has been established that the synthesized aluminosilicates are highly effective universal sorbents of differently charged ions from aqueous solutions, surpassing natural analogues in their characteristics. The prospects of developing systems for targeted delivery of drugs, as well as new effective medical sorbents for wound surgery and enterosorption based on synthesized aluminosilicates, are shown. The influence of the chemical composition, particle size and morphology on the biological activity of synthetic aluminosilicates has been studied. By modifying the surface of synthetic aluminosilicates with silver nanoparticles and their bioconjugates, we obtained materials with catalytic and antimicrobial activity, as well as magnetic susceptibility.

Keywords: silicates, hydrothermal synthesis, nanotubes, nano-sponges, sorbents, catalysts, enterosorption, antimicrobial activity.

**КОМПЛЕКС ЕВРОПИЯ(III) НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОИЛГИДРАЗОНА
ЭТАНДИАЛЯ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**¹Сарнит Е.А., ²Коновалов Б.М., ³Мельникова Е.Д.¹Таврическая академия (структурное подразделение)ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»
295007 пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, Крым, Россия,
e-mail: easarnit@mail.ru²Таврическая академия (структурное подразделение)ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»
295007 пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, Крым, Россия,
e-mail: reprimo@mail.ru³Медицинская академия имени С. И. Георгиевского (структурное подразделение)ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского»
295006, бульвар Ленина, 5/7, г. Симферополь, Крым, Россия,
e-mail: Lynx7575@mail.ru

Аннотация. В данной работе описана методика синтеза и свойства координационного соединения европия(III) с салицилоилгидразоном этандиала; синтезированные соединения исследованы методами элементного анализа и термогравиметрии; показано, что соотношение европий(III) : салицилоилгидразон составляет 3 : 2; способ координации диацилгидразона определен по данным инфракрасной спектроскопии. Показано, что диальдегиды и их аналоги являются удобными реагентами для получения диацилгидразонов, которые в дальнейшем могут быть использованы как лиганды для синтеза полиядерных координационных соединений. Для твердого образца синтезированного комплекса европия(III) зарегистрирован спектр возбуждения и люминесценции; комплекс дает характерное свечение красно-оранжевого цвета, квантовый выход люминесценции составляет 7,6%.

Ключевые слова: комплексы европия(III), салицилоилгидразон этандиала, диацилгидразон, основание Шиффа, люминесцентный метод анализа, квантовый выход люминесценции.

Использование в качестве лигандов молекул органических соединений, способных координировать два и более катиона металла позволяет синтезировать би- и полиядерные, мостиковые и кластерные координационные соединения [1-3]. Среди комплексных соединений данного типа выделяют катализаторы гетерогенного катализа, реактивы для аналитической химии, соединения, способные фиксировать молекулярный азот и кислород [4, 5]. Для синтеза подобных полиядерных комплексов необходимо использовать полидентатные лиганды, способные координировать несколько катионов металлов; этому условию в полной мере отвечают диацилгидразоны на основе дикарбонилсодержащих соединений.

Диацилгидразон на основе этандиала и салицилоилгидразида, используемый в качестве лиганда, получен путём конденсации гидразида салициловой кислоты и диальдегида – этандиала (глиоксаль), катализатор – уксусная кислота, растворитель – водный этанол; реакция проведена при 1,5-кратном избытке этандиала (40%-ный водный раствор). Полученный диацилгидразон на основе салицилоилгидразида и глиоксаля (H₄L; N,N'-этан-1,2-диилиденбис(2-гидроксibenзгидразид)) – кристаллическое вещество светло-желтого цвета, выход продукта реакции – 92 %. Соединение идентифицировано по данным элементного анализа и инфракрасному спектру поглощения.

Элементный анализ синтезированных соединений выполнен на элементном CHN-анализаторе «Euro EA Elemental Analyser» (кафедра общей и физической химии, Таврическая академия КФУ, г. Симферополь). Инфракрасные спектры поглощения зарегистрированы на ИК-Фурье спектрометре «ООО Инфраспек» и ИК-Фурье спектрометре «Perkin Elmer» (кафедра общей и физической химии, Таврическая академия КФУ, г. Симферополь).

По данным элементного анализа H₄L: найдено, ω%: C – 58,32; H – 4,48; N – 18,01; для C₁₆H₁₄N₄O₄ вычислено, ω%: C – 58,90; H – 4,29; N – 17,18.

ИК-спектр H₄L ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3065 ν(NH); 2967; 2936; 2856; 2726 ν(C_{ар}-H); 1633 (амид-I); 1604 (амид-II); 1526; 1488 ν(C_{ар}-C_{ар}); 1452 ν(C-N); 1377 σ(C-OH); 1216 ν(C=N); 1295 ν(C-O)_{фен.}; 1141; 1099; 957 σ(C_{ар}-H); 1071 ν(N-N); 912; 865; 831; 788; 752; 670; 656; 626 γ (C_{ар}-H).

Комплекс европия(III) получен при взаимодействии суспензии синтезированного диацилгидразона (H₄L) со спиртовым раствором кристаллогидрата ацетата европия(III); представляет собой мелкокристаллическое вещество желтого цвета, нерастворимое в воде, этаноле и хлороформе.

ИК-спектр комплекса европия(III) – [Eu₃L₂(C₂H₅OH)₈](CH₃COO) ($\bar{\nu}_{\max}$, см⁻¹): 3056 ν(OH) + ν(NH); 2998; 2970 ν(C_{ар}-H); 1599 ν(>C=N-N=C<); 1555 ν(-C(O)=N-); 1520; 1470; 1451 ν(C_{ар}-C_{ар}); 1451 ν(C-N); 1216 ν(C=N); 1248 ν(C-O)_{фен.}; 1153; 1034; 957 σ(C_{ар}-H); 1088 ν(N-N); 919; 852; 835; 665 γ (C_{ар}-H).

Термогравиметрические исследования синтезированного комплекса проведены на Q-derivатографе на базе Центра коллективного пользования «Биопозитивное строительство и ресурсосбережение» (Академия строительства и архитектуры КФУ, г. Симферополь). Данные дифференциального термического и термогравиметрического анализа комплекса европия(III) приведены в табл.1.

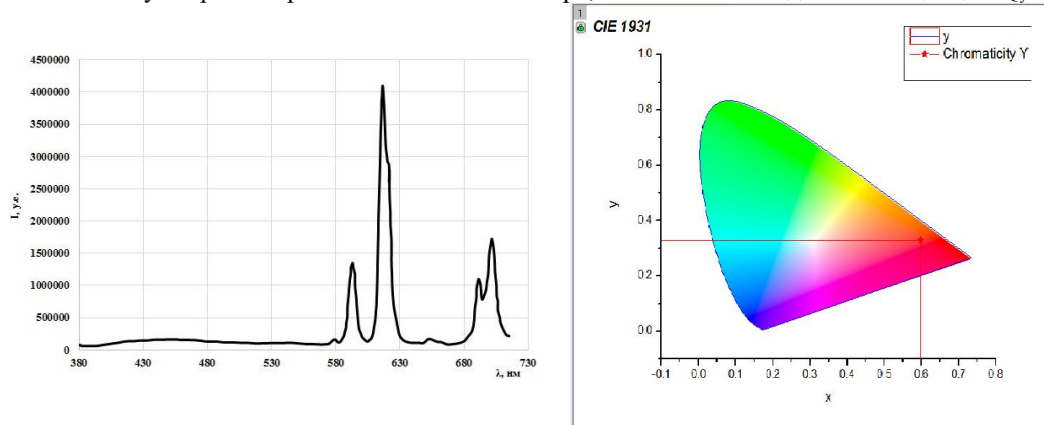
Таблица 1 – Данные дифференциального термического и термогравиметрического анализа комплекса европия(III) на основе салицилоилгидразида этандиала

Интервал температур по кривой ДТА, °С	Экстремум по кривой ДТА, °С	Δm , найдено по кривой ТГА, %	Процесс
90-120	110 (-)	11	десольватация
120-280	250 (+)	36	термоокислительная деструкция
280-450	430 (+)	68	
450-800	680 (+)	77	выгорание органического остатка

Спектры возбуждения и люминесценции твёрдого образца синтезированного комплекса зарегистрированы с использованием спектрофлуориметра «Fluoromax-4» (HORIBA Scientific) с Хе-лампой (кафедра общей и физической химии, Таврическая академия КФУ, г. Симферополь).

На рис. 1-а приведен спектр люминесценции твёрдого образца комплекса $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$ – наиболее интенсивные полосы наблюдаются при 590, 614, 687 и 700 нм, что соответствует переходам с низшего уровня $J = 0$ первого возбужденного терма $^5D_0$ на J-уровни основного терма ^7F_J ($J = 1-4$) (табл. 2).

На рис. 1-б приведена цветовая диаграмма, отражающая положение максимума люминесценции твёрдого образца данного комплекса, точка максимума на диаграмме отвечает координатам цветности: $x = 0,60$; $y = 0,32$, что соответствует красно-оранжевой области спектра; квантовый выход люминесценции Q_y составляет 7,6%.



а) спектр люминесценции.

б) цветовая диаграмма ($x = 0,60$; $y = 0,32$).

Рисунок 2 – Спектр и цветовая диаграмма люминесценции твёрдого образца комплекса европия(III) на основе N,N'-этан-1,2-диилиденбис(2-гидроксibenзгидразида)

В табл. 2 представлены данные спектра люминесценции твёрдого образца комплекса: указаны наиболее интенсивные полосы и соответствующие им электронные переходы.

Таблица 2 – Параметры спектра люминесценции комплекса европия(III)

$\lambda_{\text{люм.}}$, нм	$I_{\text{люм}} \times 10^{-5}$	Электронный переход
590	13	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
614	42	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
687	11	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
700	17	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$

В результате работы синтезирован и исследован N,N'-этан-1,2-диилиденбис(2-гидроксibenзгидрида) – диацилгидразон на основе этандиала и салицилоилгидразида; показано, что диальдегиды и их аналоги являются удобными реагентами для получения диацилгидразонов, которые в дальнейшем могут быть использованы как лиганды для синтеза полиядерных координационных соединений. Синтезирован и исследован комплекс европия(III) на основе N,N'-этан-1,2-диилиденбис(2-гидроксibenзгидразида), соотношение металл: диацилгидразон составляет 3: 2. Способ координации диацил-гидразона определен по данным ИК-спектроскопии: координация осуществляется через атомы азота и атомы кислорода, выполняющие мостиковую функцию, с образованием трёх пятичленных хелатных циклов и атом кислорода феноксидного фрагмента с образованием шестичленного хелатного цикла. Для твёрдого образца комплекса европия (III) с

диацилгидразоном этандиала изучены спектры возбуждения и люминесценции; определен квантовый выход люминесценции, составляющий 7,6%.

Литература:

1. Takayuki S., Takayoshi S., Takafumi Y. [etal.] Heterodinuclear Complexes Containing d- and f-block Elements: Synthesis, Structural Characterization and Metall-Metall Interactions of Novel Chromium(III)-Lanthanide(III) Compounds Bridged by Oxalate. *Inorg. Chem.* 1998, № 37, p. 4712-4717.
2. Kahn O. Zweikernkomplexe mit vorhersagbaren magnetischen Eigenschaften. *Angew. Chem.* 1985, Bd. 97, s. 837-853.
3. Луков В.В., Курбатов В.П., Коган В.А. Синтез и свойства трехъядерных комплексов меди(II) и никеля(II) с бис-ароилгидразонами β-диальдегидов. *Коорд. химия.* 1983, Т. 9, вып. 2, с. 179-185.
4. Ларин Г.М. Делокализация электронов в координационных соединениях. *Коорд. химия.* 1992, Т. 18, № 7, с. 699-728.
5. Larin G.M., Shul'gin V.F., Sarnit E.A. Weak long-range spin-spin exchange interactions in a copper(II) complex. *Mendeleev Commun.* 1999, № 4, p. 129-130.

COMPLEX EUROPIUM(III) BASED ON SALICYLOYLHYDRAZONE ETHANDIAL: SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES

Sarnit E.A.¹, Konovalov B.M.², Melnikova E.D.³

¹Tauride Academy of Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky
295007 Vernadsky avenue, 4, Simferopol, Crimea, Russian Federation,
e-mail: easarnit@mail.ru

²Tauride Academy of Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky
295007 Vernadsky avenue, 4, Simferopol, Crimea, Russian Federation,
e-mail: reprim@mail.ru

³Medical Academy named after S.I. Georgievsky of Crimean Federal University named after V.I. Vernadsky
295006 Lenin Boulevard, 5/7, Simferopol, Crimea, Russian Federation,
e-mail: Lynx7575@mail.ru

Abstract. This work describes the synthesis procedure and properties of the coordination compound of europium (III) with ethanedial salicyloylhydrazone; the synthesized compounds were studied by elemental analysis and thermogravimetry; it was shown that the ratio of europium (III) to salicyloylhydrazone is 2 to 3; the method of coordination of diacylhydrazone was determined from the data of infrared spectroscopy. It is shown that dialdehydes and their analogues are convenient reagents for the diacylhydrazones preparation, which can later be used as ligands for the synthesis of polynuclear coordination compounds. For a solid sample of the synthesized europium (III) complex, an excitation and luminescence spectrum was recorded; the complex gives a characteristic glow of a red-orange colour, the quantum yield of luminescence is 7.6%.

Keywords: complexes europium (III), salicyloylhydrazone ethanedial, diacylhydrazone, Schiff base, luminescence, quantum yield of luminescence.

ТЕРМОДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ

Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т.

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана

AZ5004, г.Сумгайыт, улица С.Вургуна, 124

e-mail:najaf1946@rambler.ru

Аннотация. Приводятся результаты исследования влияния концентрации алюминиевой пудры и сшивающих агентов на термомеханические свойства композитных материалов на основе полиэтилена низкой плотности. Показано, что введение алюминия способствует увеличению температуры размягчения композитных материалов. При этом в зависимости от температуры испытания были зафиксированы два физических состояния: твердое и вязкотекучее. В качестве сшивающих агентов использовали перекись дикумила и серу. Установлено, что в процессе перекисной вулканизации композиты из высокоэластического состояния переходят в необратимое стеклообразное состояние и теряют способность к вязкому течению расплава. В процессе серной вулканизации наполненные алюминием композиты характеризуются тремя физическими состояниями: твердым, высокоэластическим и вязкотекучим. Показаны оптимальные концентрации реагирующих компонентов, а также предопределены температурные интервалы соответствующих физических состояний для различных композитных материалов.

Ключевые слова: композит, перекись дикумила, сера, термомеханические свойства, высокоэластическое состояние, сшивающий агент.

В зависимости от температуры полимерные материалы могут находиться в различных физических состояниях: твердом, высокоэластическом и вязко-текучем состояниях. Термомеханические кривые строятся в координатах температура-деформация при постоянном одноосном воздействии груза. В результате построения термомеханических кривых представляется возможным получить достаточно полную информацию о физических и химических процессах, происходящих в структуре полимерной матрицы. А при изучении наполненных полимерных композитов возникает необходимость исследования влияния частиц наполнителя на характер изменения их термомеханических кривых [1,2].

На рисунке 1 приводятся термомеханические кривые зависимости деформации от температуры для композитных материалов на основе ПЭНП с различным содержанием алюминиевой пудры (АП).

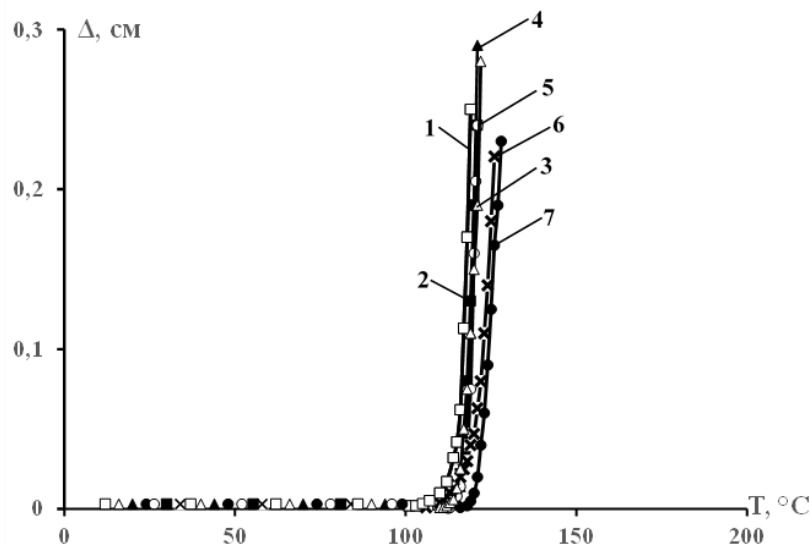


Рисунок 1 – Термомеханические кривые зависимости деформации от температуры для композитов на основе ПЭНП и АП: 1-ПЭНП (□); 2-ПЭНП+0,5%АП(■); 3-ПЭНП+1%АП (Δ); 4-ПЭНП+5% АП (▲); 5-ПЭНП+10% АП (○); 6-ПЭНП+20% АП (х); 7-ПЭНП+30% АП (●).

Концентрацию АП варьировали в интервале 0.5-30%масс. Из сопоставительного анализа кривых на этом рисунке можно установить, что с увеличением концентрации АП в последовательности исх. ПЭНП; 0.5; 1.0; 5.0; 10; 20 и 30 масс.% соответственно наблюдается некоторое возрастание температуры размягчения композитов: 98; 100; 100; 102; 105; 108 и 111°C. Некоторое возрастание температуры размягчения композита при введении минимального количества АП (в пределах 0.5-1.0%масс.) свидетельствует о его структурообразующем характере воздействия на ПЭНП. Полагаем, что при таких концентрациях АП он еще в расплаве композита способствуют формированию гетерогенных центров зародышеобразования, которые в процессе охлаждения образца под прессом перерастают в центры кристаллизации. С увеличением числа центров

кристаллизации образуется мелкосферолитная надмолекулярная структура, способствующая существенному уменьшению дефектности кристаллической структуры композита и улучшению его прочностных и теплофизических свойств [8,9]. Кроме того, при изучении ПТР композитов было установлено резкое ее снижение от 5.8 до 1.3 г/10мин. при нагрузке 5кг и температуре 190°C. Таким образом, сам факт увеличения температуры размягчения композитов с ростом концентрации АП подтверждается повышением вязкости расплава. Наряду с этим, используемый прибор для оценки реологических свойств композитов позволяет оценить плотность расплава в капилляре. Согласно полученным данным, если для исходного ПЭНП плотность расплава при 190°C составляет 754 кг/м³, то у композита с 30%масс. содержанием АП плотность расплава возрастает до 926 кг/м³.

Принимая во внимание, что в литературе практически отсутствуют данные, касающиеся вопросов, связанных с вулканизацией металлосодержащих композитных материалов, представлялось интересным изучить влияние концентрации вулканизующего агента на характер изменения термомеханических кривых. В задачу термомеханических исследований входит фиксирование температурных переходов полимера из твердого в вязкотекучее состояние и из высокоэластического в стеклообразное состояние [3,4].

На примере образцов с 5.0 и 30%масс. содержанием АП (рисунок 2) рассмотрено влияние концентрации ПД на характер изменения термомеханических кривых. Как видно из рисунка 2, во всех случаях введение сшивающего агента в состав композита ПЭНП+5.0%масс.АП сопровождается резким возрастанием их температуры размягчения.

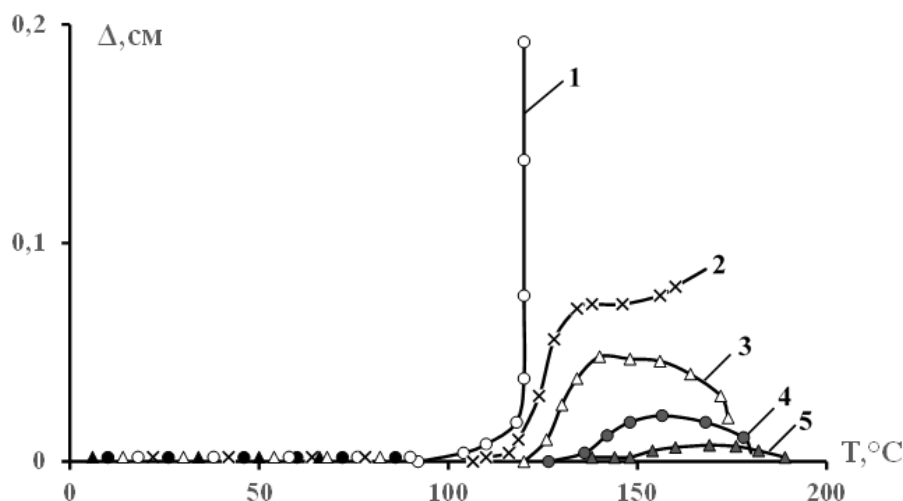


Рисунок 2 – Термомеханические кривые зависимости деформации от температуры для композитов 1-ПЭНП+5.0%масс.АП с различным содержанием сшивающего агента (ПД): 2-0.5(х); 3-1.0(Δ); 4-1.5(●); 5-2.0(▲) масс.%

Так, например, с увеличением концентрации ПД в образцах в пределах 0.5; 1.0; 1.5; и 2.0%масс. температура размягчения образцов соответственно возрастает в следующей последовательности – 107; 114; 123 и 135°C. Вместе с тем, по мере возрастания концентрации ПД на термомеханической кривой появляется область высокоэластической деформации, характерная для резин. И, чем больше концентрация ПД и больше степень сшивки, тем отчетливее осуществляется переход из высокоэластического в стеклообразное состояние. В зависимости от концентрации ПД температура начала высокоэластической деформации изменялась следующим образом: 110; 122; 128 и 141°C. При концентрации ПД 1.0%масс. и выше высокоэластическая деформация сменяется на стеклообразное состояние, характеризующееся резким снижением деформации. Стеклообразное состояние характеризуется формированием полимера с плотно сшитой пространственной структурой, исключающая способность полимера к вязкому течению. Такое существенное снижение деформации в процессе сшивки указывает на увеличение объема образца. Эта область характеризуется формированием плотно сшитой жесткой пространственной структуры. Как видно из рисунка 2, для сшитых образцов вулканизованных 0.5%масс. ПД высокоэластическое состояние сменяется на вязкотекучее при температуре 149°C. Иными словами, при введении такого количества ПД композит еще сохраняет способность к вязкому течению расплава. При концентрации ПД 1.0%масс. и выше область вязкотекучего состояния в образцах не образуется, что свидетельствует о необратимом характере процесса сшивки, исключающая способность композита к вязкому течению [5]. При этом, с повышением температуры область высокоэластической деформации сменяется на стеклообразное при следующих температурах: 155; 162 и 185°C. В результате промывки сшитых образцов в горячем толуоле в аппарате Сокслета была определена концентрация гель-фракции, которая в зависимости от вышепоказанной концентрации ПД (от 0.5 до 2.0%масс.) изменялась от 32 до 87%масс.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что введение АП в состав ПЭНП влияет на закономерность изменения термомеханических кривых композитов. Чем больше степень наполнения,

тем выше температура размягчения композита. Вулканизация композитов ПД сопровождается появлением области высокоэластической деформации с дальнейшим переходом в стеклообразное состояние, характеризующееся высоким содержанием гель-фракции. Эти образцы характеризуются наличием двух физических состояний: высокоэластическое и стеклообразное.

Литература:

1. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты. // *Успехи химии*, 2002, 71, №1, с.5-38.
2. Ольхов А.А., Румянцев Б.М., Гольштрах М.А. и др. Структурные параметры полимерного композиционного материала на основе полиэтилена и нанокристаллического кремния. // *Пластические массы*, 2013, №10, С.6-8.
3. Осама Аль Хело, Осипчик В.С., Петухова А.В., Кравченко Т.П., Коваленко В.А. Модификация наполненного полипропилена // *Пластические массы*. 2009. №1. С. 43-46.
4. Kakhramanov N.T., Ismailzade A.D., Arzumanova N.B., Mammadli U.M., Martinova Q.S. Filled composites based on polyolefins and clinoptilolite. // *American Scientific Journal*, №4 (4), 2016, p.60-65.
5. Kakhramanov N.T., Kurbanova R.V., Kakhramanly Y.N., Mammadova G.M. About mechanism of dressing of surface of mineral fillers of plastics. Problems and their solutions. // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2018, №4, p.389-396.

THERMODEFORMATION PROPERTIES OF COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYETHYLENE OF LOW DENSITY AND ALUMINIUM POWDER

Allakhverdiyeva Kh.V., Kakhramanov N.T.

Institute of Polymer Materials of the Azerbaijan National Academy of Sciences, Sumgait

AZ5004, Sumgayit, street S.Vurguna, 124

e-mail: najaf1946@rambler.ru

Abstract. The results of the study of the influence of the concentration of aluminum powder and cross-linking agents on the thermomechanical properties of composite materials based on low density polyethylene are presented. The introduction of aluminum powder has been shown to increase the softening temperature of composite materials. At the same time, depending on the temperature of the test, two physical states were fixed: solid and viscous. Dicumyl peroxide and sulfur were used as crosslinking agents. It has been established that in the process of peroxide vulcanization, composites from a highly elastic state pass into an irreversible glassy state and lose the ability to viscous melt flow. It was found that with the same concentration of dicumyl peroxide, the intensity of the crosslinking process increases in highly filled composites. In the process of sulfur vulcanization, aluminum powder-filled composites are characterized by three physical states: solid, highly elastic and viscous. The optimal concentrations of the reacting components are shown, and the temperature ranges of the corresponding physical states are predetermined for various composite materials.

Keywords: composite, peroxide, sulfur, thermomechanical properties, highly elastic state, crosslinking agent

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Байрамова И.В., Кахраманов Н.Т.

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана

AZ5004, г.Сумгайыт, улица С.Вургуна, 124

e-mail: najaf1946@rambler.ru

Аннотация. Рассмотрено влияние давления и температурного режима литья под давлением на основные физико-механические и технологические характеристики нанокompозитов на основе минеральных наполнителей – клиноптилолита и везувиана, а также, сополимера этилена с бутиленом и сополимера этилена с гексеном. Рассматривались такие свойства нанокompозитов, как разрушающее напряжение, модуль упругости при изгибе и объемная усадка. В качестве объекта исследования использовали нанокompозиты: сополимер этилена с бутиленом +5.0%масс. клиноптилолита или везувиана, а также, сополимер этилена с гексеном +5.0%масс. клиноптилолита или везувиана. Характерной особенностью нанокompозитов на основе СЭГ+5% масс.везувиан заключается в том, что их объемная усадка в широком диапазоне температур и давления литья имеют самые низкие значения в пределах 0.04-0.26%. В результате проведенных исследований установлены оптимальные технологические режимы переработки рассматриваемых нанокompозитов. На приборемодели STA PT1600 Linseiz Германия определяли размер наночастиц композитов, который изменялся в интервале 70-110 нм.

Ключевые слова: нанокompозит, клиноптилолит, везувиан, сополимер, переработка.

В процессе совершенствования техники и технологии промышленного производства в авиации, судостроении, машиностроении, электронной технике и т.д. все острее встают проблемы получения качественных конструкционных полимерных материалов, способных работать в жестких экстремальных условиях эксплуатации. Одним из перспективных направлений модификации структуры и свойств полимеров является введение минеральных наполнителей, в результате которого представляется возможным не только добиться снижения себестоимости композитов, но и добиться существенного улучшения их прочностных показателей. Проблема приобретает еще большую актуальность, когда в качестве наполнителя используются наноразмерные частицы [1-3].

Как показали результаты проводимых исследований, при разработке новых типов композитных полимерных материалов чрезвычайно важным является осуществление правильного выбора технологического режима их переработки в различные виды изделий технического назначения. В данном случае, речь идет о подборе технологического режима литья под давлением нанокompозитов. Необходимо отметить, что технологии переработки нанокompозитов в литературе уделено весьма недостаточное внимание, хотя именно правильный выбор режима литья в немалой степени способствует улучшению качественных характеристик пластмассовых изделий [4,5].

В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния технологического режима переработки композитных материалов на их основные физико-механические свойства.

В качестве объекта линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) использовали сополимер этилена с бутиленом (СЭБ) и сополимер этилена с гексеном (СЭГ).

СЭГ марки РЕ6438R, характеризуется нижеследующими свойствами: плотность 0.932г/см³, разрушающее напряжение 37.4 МПа, относительное удлинение 810%, модуль упругости при изгибе 712 МПа, температура плавления 127°C, теплостойкость по Вика – 115°C, показатель текучести расплава (ПТР)- 5.12г/10мин., степень кристалличности – 75%.

СЭБ представляет собой сополимер этилена с бутиленом и обладает нижеследующими свойствами: разрушающее напряжение – 25.5 МПа, относительное удлинение – 400%, ПТР равен – 5.6 г/10мин.

Клиноптилолит (КТЛ) - Агдагского месторождения Азербайджана, типичная оксидная формула которого $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, а вероятная кристаллическая – $\text{Ca}_{4.5}\text{Al}_9\text{SiO}_{24}\text{O}_{72}$. Мелкодисперсный клиноптилолит был представлен Институтом Геологии и Геофизики НАН Азербайджана.

Везувиан (ВЗ)- природный минерал желто-зеленый минерал, силикат кальция и алюминия сложного состава со структурой островного типа из группы везувиана. Кристаллы везувиана часто имеют столбчатую, призматическую или пирамидальную форму. Крупные кристаллы обычно находят в известковых скалах. В данном случае, в качестве природного минерального наполнителя используется Везувиан Кедобекского месторождения Азербайджана следующего состава: $\text{Ca}_{10}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_4[\text{SiO}_4]_5 \cdot [\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{OH})_4$.

Наночастицы КТЛ и ВЗ получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер наночастиц композитов определяли на приборемодели STA PT1600 Linseiz Германия, который изменялся в интервале 70-110 нм.

Для проведения исследований по оценке физико-механических свойств полимерных композитов образцы композитов отливали на литейной машине марки ДЕ3132.250Ц1. Эта литейная машина отличается тем, что в ее

материальном цилиндре имеется шнек червячного типа с предварительной пластикацией, который вращается в обе стороны и одновременно может перемещаться в прямом и обратном направлении.

Такая конструкция литьевой машины позволяла производить не только тщательное термомеханическое перемешивание полимерных композитов, но и одновременно проводить в ней механо-химическую модификацию. Регулируя температурой материального цилиндра, давлением впрыска и температурой прессформы представлялось возможным в определенной степени изменять физико-механические свойства и технологические характеристики наполненных полимерных композитов.

Следует также отметить, что эта конструкция литьевой машины позволяет готовить композитный материал с небольшой массой в пределах 200-300 г, которая была достаточной для проведения лабораторных испытаний, по оценке их физико-механических свойств.

Испытание разрушающего напряжения, относительного удлинения нанокompозитов определяли, соответственно, в соответствии с ГОСТ 11262-80. Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359-69. Для определения каждого показателя прочностных испытывалось по 5 образцов.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на реометре марки MELTFLOWTESTER, CEASTMF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг.

При оценке влияния технологического режима на свойства нанокompозитов в качестве объекта исследования использовали СЭБ+5.0%масс. КТЛ, СЭГ+5.0%масс. КТЛ, СЭБ+5.0% масс.ВЗ и СЭГ+5.0%масс. ВЗ, результаты исследования которых сведены в таблицы-1-4. В этих таблицах приводится влияние температурного режима литья на свойства в диапазоне 130-200°C. Давление литья регулируется в пределах 50-150МПа.

Как видно из таблицы-1, по мере увеличения температуры материального цилиндра по зонам наблюдается незначительное возрастание разрушающего напряжения и предела прочности на изгиб. С повышением давления литья эффект усиления нанокompозитов заметно повышается. Интерпретируется это обстоятельство тем, что с увеличением давления литья и температуры образец в максимальной степени уплотняется в прессформе, последствием чего является улучшение прочности и усадки нанокompозитов. Достаточно отметить, что после заполнения прессформы в результате притока новой порции полимерного материала происходит увеличение давления и плотности. В результате этой подпитки материал в прессформе прогревается. Увеличение давления литья за счет ввода новых порций материала намного превосходит понижение давления, который имеет место в процессе отверждения изделия в прессформе. При этом, преимущество шнековых цилиндров в литьевых машинах заключается в том, что при транспортировке композитов от бункера к соплу материал интенсивно перемешивается, расплавляется и равномерно прогревается по всему объему до заданной температуры перед впрыском в прессформу. В процессе перемещения вдоль витков шнека в зоне пластикации нерасплавившиеся гранулы полимера смешиваются с расплавом и вовлекаются в винтовое движение. Размягчение материала сопровождается его уплотнением в межвитковом пространстве, который далее поступает в зону сжатия, состоящий, как правило, из 1-3 витков. Именно здесь формируется давление литья в прессформе. После зоны сжатия материал в вязко-текучем состоянии поступает в сравнительно узкие каналы зоны дозирования, где происходит дальнейшее интенсивное перемещение нанокompозитных материалов.

В исследуемом температурном режиме и давлении литья объемная усадка снижается от 0.56 до 0.11%, т.е. в 5.1 раза. При более высоких температурных режимах литья наблюдался обратный поток, что сказывался на увеличении энергозатрат и уменьшении производительности оборудования, при этом эффект дальнейшего улучшения свойств не наблюдался. При более низких температурных режимах литья возникала опасность недолива образца прессформы, что является крайне недопустимым. Таким образом, во взятом технологическом режиме литья сравнительно высокая температура и давление способствовала улучшению разрушающего напряжения, предела прочности на изгиб и усадки нанокompозитов.

Таблица 1 – Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ+5%масс.ВЗ

Температура по зонам, Т°, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
140-150-160-170	50	30.3	1407	0.56
140-150-170-180		30.5	1425	0.56
140-150-180-190		31.0	1436	0.55
140-160-190-200		31.0	1445	0.52
140-150-160-170	100	30.7	1425	0.32
140-150-170-180		30.7	1438	0.32
140-150-180-190		31.4	1503	0.30
140-160-190-200		31.6	1510	0.27
140-150-160-170	150	31.0	1433	0.17
140-150-170-180		31.5	1440	0.17
140-150-180-190		32.2	1489	0.11
140-160-190-200		32.2	1517	0.11

В таблице-2 приводится влияние технологического режима литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ+5.0%масс. КТЛ. Анализируя экспериментальные данные, представленные в этой таблице, можно установить, что и в данном случае с увеличением температурного режима по зонам в пределах 140-200°C и давления литья в интервале 50-150 МПа наблюдается общая тенденция к увеличению прочностных характеристик нанокompозитов. Кроме того, показаны результаты исследования объемной усадки нанокompозитов, где и в данном случае подтверждается сам факт уменьшения величины этого показателя по мере увеличения температуры материального цилиндра и давления литья. Объемная усадка в рассматриваемом интервале температуры и давления литья изменяется от 0.45 до 0.08%, т.е в 5.6 раза. Из сопоставительного анализа данных приведенных в таблицах-1 и 2 можно заметить, что нанокompозиты СЭБ содержащие КТЛ характеризуются относительно более высокими прочностными свойствами, чем образцы с везувианом.

Таблица2 – Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭБ+5%масс. КТЛ

Температура по зонам, Т°, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
140-150-160-170	50	31.8	1478	0.45
140-150-170-180		31.8	1535	0.45
140-150-180-190		32.3	1544	0.45
140-160-190-200		32.4	1578	0.40
140-150-160-170	100	32.3	1502	0.32
140-150-170-180		32.8	1536	0.32
140-150-180-190		33.3	1549	0.32
140-160-190-200		33.3	1562	0.28
140-150-160-170	150	32.5	1504	0.14
140-150-170-180		32.9	1539	0.14
140-150-180-190		33.8	1553	0.08
140-160-190-200		34.0	1555	0.08

Если в таблицах-1 и 2 рассматривались свойства нанокompозитов на основе СЭБ, то в таблице-3 основное внимание акцентируется на образцах, полученных на основе СЭГ. Поскольку температура плавления СЭГ ниже, чем у СЭБ, то естественно, что это обстоятельство отразится на некотором понижении температурного режима литья под давлением. В таблице-3 приводятся результаты экспериментальных исследований по влиянию технологических параметров литья под давлением на прочностные свойства и объемную усадку. Характерной особенностью нанокompозитов на основе СЭГ+5%масс.везувиан заключается в том, что их объемная усадка в широком диапазоне температур и давления литья имеют самые низкие значения в пределах 0.04-0.26%. Из сопоставительного анализа данных можно установить, что образцы на основе СЭГ обладают более высокими значениями прочностных характеристик.

Таблица 3 – Влияние температурного режима и давления литья на свойства нанокompозитов на основе СЭГ+5%масс. ВЗ

Температура по зонам, Т°, К	Давление литья, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Модуль упругости на изгиб, МПа	Усадка, %
130-140-150-160	50	40.3	1495	0.26
130-140-160-170		40.5	1495	0.26
140-150-170-180		41.0	1516	0.25
140-160-180-190		41.0	1525	0.22
130-140-150-160	100	40.7	1527	0.12
130-140-160-170		40.7	1588	0.12
140-150-170-180		41.4	1593	0.07
140-160-180-190		41.6	1630	0.07
130-140-150-160	150	41.0	1628	0.07
130-140-160-170		41.5	1628	0.05
140-150-170-180		42.2	1631	0.04
140-160-180-190		42.2	1631	0.04

Таким образом, на основании проведенных исследований можно прийти к выводу о том, что физико-механические свойства композитных материалов на основе ЛПЭНП и природных минералов существенным образом зависят от технологического режима литья под давлением. Тип природного минерала (везувиан и клиноптилолит) не оказывает влияния на режим переработки нанокompозитов на основе СЭБ или СЭГ. Оптимальным технологическим режимом переработки СЭБ+5%масс.КТЛ и СЭБ+5%масс. ВЗ является температурный режим материального цилиндра 140-160-190-200°C, давление литья 150МПа, температура прессформы 70°C и время выдержки 10секунд. Оптимальным технологическим режимом литья нанокompозитов СЭГ+5%масс.ВЗ и СЭГ+5%масс.КТЛ является 140-160-180-190°C давление литья 150МПа, температура прессформы 70°C и время выдержки 10секунд.

Литература:

1. Нгуен Минь Туан, Чалая Н.М., Осипчик В.С. Структура и физико-механические свойства смесей полипропилена и металлоценового этиленпропиленового эластомера. *Пластические массы*, 2017, №9-10, с.12-16.
2. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. *Пластические массы*, 2010, №10, с.32-37.
3. Кахраманлы Ю.Н. *Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе*. Баку: ЭЛМ, 2013, 152с.
4. Kakhramanov N.T., Guseinova Z. N., Osipchik V. S. The Influence of the Technological Parameters of Injection Molding on the Physico-mechanical Properties of Dynamic Elastoplastic Based on Polyolefins. *Polymer Science, SeriesD*, 2019, vol. 12, №. 3, pp. 317–321.
5. Казаков Ю.М., Волков А.М., Рыжикова И.Г., Бауман Н.А., Вольфсон С.И. Бинарные смеси этилен- α -олефиновых эластомеров для улучшения баланса ударо- и деформационно-прочностных характеристик композиций полипропилена, получаемых в процессе реакционной экструзии. *Пластическимассы*, 2016, №9-10, с.3-6.

TECHNOLOGICAL FEATURES OF PROCESSING OF NANOCOMPOSITES BASED ON LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE AND MINERAL FILLERS

Bayramova I.V., Kakhramanov N.T.

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences

AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun street 124

e-mail: najaf1946@rambler.ru

Abstract. The influence of pressure and temperature conditions of injection molding on the main physicomachanical and technological characteristics of nanocomposites based on mineral fillers - clinoptilolite and vesuvian, as well as ethylene butylene copolymer and ethylene hexene copolymer is considered. The properties of nanocomposites, such as ultimate tensile stress, flexural modulus, and volumetric shrinkage, were considered. The object of research used nanocomposites: ethylene butylene copolymer + 5.0 wt. % clinoptilolite or vesuvian, as well as ethylene hexene copolymer + 5.0 wt. % clinoptilolite or vesuvian. A characteristic feature of nanocomposites based on EHC + 5 wt. % vesuvian is that their volume shrinkage in a wide temperature range and molding pressure has the lowest values in the range 0.04-0.26%. As a result of the researches, the optimal technological modes of processing of the considered nanocomposites were established. Using the STA PT1600 Linseiz Germany model, we determined the size of the nanoparticles of composites, which varied in the range of 70–110 nm.

Keywords: nanocomposite, clinoptilolite, vesuvian, copolymer, processing.

СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ТЕРМОЗОЛЫ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

Кахраманов Н.Т., Гасанова А.А., Арзуманова Н.Б.
Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ5004, г.Сумгайыт, улица С.Вургуна, 124
e-mail: najaf1946@ra,bler.ru

Аннотация. Приводятся результаты исследования влияния концентрации наночастиц термозолы бытовых отходов на реологические свойства нанокompозитов на основе полиэтилена высокой плотности. Приводятся кривые течения нанокompозитов, а также, зависимость вязкости расплава от концентрации наполнителя, скорости сдвига и температуры. Установлено, что введение термозолы в состав полиэтилена высокой плотности приводит к некоторому повышению текучести расплава нанокompозитов. Построена температурно-инвариантная характеристика вязкостных свойств нанокompозитов, позволяющая прогнозировать их вязкостные свойства близкие к реальным условиям их переработки методами экструзии и литья под давлением. Приводятся результаты теоретического анализа механизма течения нанокompозитов. Установлено, что введение термозолы содержащего графит способствует улучшению текучести расплава нанокompозитов. Даже при 40% масс. содержания термозолы нанокompозиты характеризуются текучестью расплава достаточной для удовлетворительной переработки методами экструзии и литья под давлением. Определена кажущаяся энергия активации вязкого течения исходного ПЭВП и его нанокompозитов.

Ключевые слова: вязкость, скорость сдвига, напряжение сдвига, композиты, расплав полимера.

Развитие техники и технология промышленного производства на современном этапе тесно связано с разработкой все новых типов полимерных композитных материалов, отличающихся не только высокими эксплуатационными характеристиками, но и низкой себестоимостью [1]. Высокое качество полимерных материалов, как правило, достигается за счет модификации структуры и свойств промышленных полиолефинов путем введения в их состав минеральных наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, структурообразователей, смешения полимера с полимером, физического или химического сшивания и т.д. [2]. В результате использования различных методов модифицирования полимеров, представляется возможным получить целый набор композитных материалов с заранее заданными структурой и свойствами, удовлетворяющими высоким эксплуатационным требованиям. Необходимо отметить, также, что полиолефины относятся к числу крупнотоннажных полимеров, которые легко поддаются модифицированию вышеизложенными методами. Именно эта особенность полиолефинов их выгодно отличает от других промышленных полимеров. В процессе разработки и переработки полимерных материалов важным моментом является проведение комплекса мер, направленных на снижение их себестоимости. Последнее, достигается путем использования различных промышленных отходов и дешевых наполнителей, способных существенным образом повлиять на снижение себестоимости полимерного композита при сохранении на удовлетворительном уровне их качественные характеристики и способность к переработке. В этой связи хотелось бы отметить, что в данной работе в качестве наполнителя использовали термозолу (ТЗ) бытовых отходов, которая как показали проводимые нами исследования, весьма благоприятно сказывается на изменении структуры и свойств нанокompозитов на основе полиолефинов [3]. Следует при этом отметить, что при разработке полимерных композитов весьма важное значение приобретают проблемы, связанные с сохранением текучести расплава на уровне достаточном для их переработки в изделия методами литья под давлением и экструзии.

В этой связи, в данной работе основное внимание уделяется исследованию реологических характеристик нанокompозитных материалов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и ТЗ. ПЭВП - характеризуется следующими свойствами: разрушающее напряжение – 31.4 МПа, относительное удлинение – 475%, ПТР – 1.25 г/10мин., температура плавления – 128°C, теплостойкость – 114°C.

В качестве наполнителя использовали термозолу (ТЗ) бытовых отходов, полученную при 1200°C в термopечи Балаханского мусороперерабатывающего завода. Наночастицы ТЗ получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 30000 об/мин. Размер частиц термозолы определяли с помощью прибора STA PT1600 Linseiz (Германия), он составлял 75-110 нм. Композиты на основе ПЭВП и ТЗ получали путем смешения на вальцах при температуре 160-170°C. После расплавления ПЭВП на вальцах в течении 8 мин. ТЗ вводили по частям. Реологические исследования проводили на реометре марки (INSTRON, Италия) на приборе MELTFLOWTESTER, CEASTMF50 в температурном диапазоне 170-230°C и нагрузке 2.16 – 21.6 кг.

Исходя из поставленной цели, нами в данной работе основное внимание уделяется изучению влияния концентрации ТЗ на характер изменения реологических характеристик композитов на основе ПЭВП в широком диапазоне температур и напряжений сдвига. В ранее опубликованных нами работах было показано, что в отличие от стандартных минеральных наполнителей ТЗ оказывает неоднозначное влияние на структуру и свойства нанокompозитов ПЭВП [4]. Совершенно очевидно, что характерная особенность влияния наночастиц ТЗ на свойства композитов проявлялось не только за счет их размерного фактора, но и многокомпонентного состава. Кроме того, мы не исключаем, что в процессе термообработки бытовых отходов возникает технический углерод различных модификаций, включая графит. Наличие графита в составе наночастиц

является, собственно, первопричиной сохранения текучести расплава нанокompозита на удовлетворительном для переработки уровне. Ниже приведенные исследования в этой области являются определенным доказательством существования в составе ТЗ графита, который, как известно, благодаря своей слоистой структуре способствует улучшению текучести расплава нанокompозита [5].

Для проведения сопоставительной оценки в изменении реологических характеристик в качестве объекта исследования использовали исходный ПЭВП, нанокompозиты с 10 и 40%масс. содержанием ТЗ. На рисунке 1 приводятся кривые течения исходного ПЭВП и его нанокompозитов.

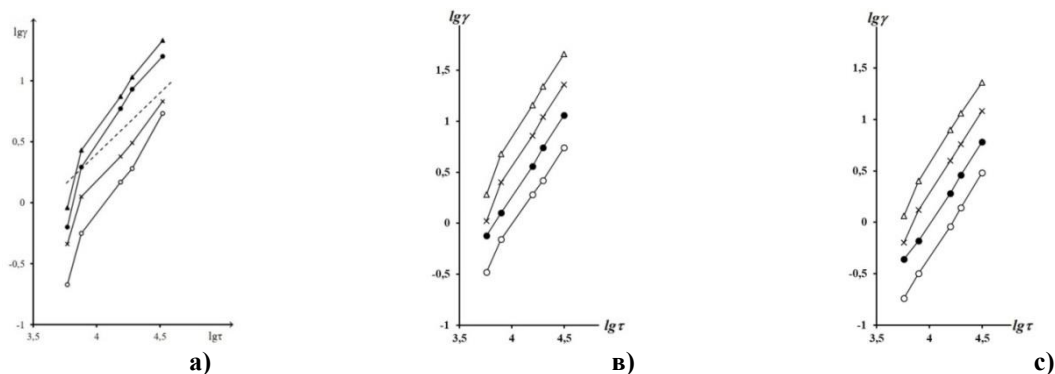


Рисунок 1 – Кривые течения исходного ПЭВП (а) и нанокompозитов на основе ПЭВП+10%масс.ТЗ (в) и ПЭВП+40%масс.ТЗ (с) при различных температурах: о- 170°С; х- 190 °С; •- 210 °С; ▲- 230 °С.

Как видно из этого рисунка, с увеличением температуры и напряжения сдвига наблюдается общая тенденция к повышению скорости сдвига исходного ПЭВП и его нанокompозитов. Анализируя кривые на этом рисунке можно установить, что введение 10%масс. ТЗ в состав ПЭВП приводит к некоторому увеличению скорости сдвига (текучести расплава) нанокompозита. Дальнейшее повышение концентрации ТЗ до 40%масс. приводит уже к незначительному снижению текучести расплава.

Согласно полученным экспериментальным данным введение ТЗ в состав ПЭВП приводит к улучшению текучести расплава. При этом, характерно, что даже при 40%масс. содержании ТЗ нанокompозиты сохраняют сравнительно высокую текучесть. Все это свидетельствует о том, что частицы ТЗ содержат в своем составе техуглерод, одним из разновидностей которых является графит. Известно, что графит, как агент смазки, характеризуется слоистой структурой, который при введении в состав полимеров благоприятно сказывается на улучшении текучести их расплава. Если бы в составе техуглерода не был бы графит, то увеличение концентрации наполнителя сопровождалось бы монотонным снижением текучести расплава.

Дополнительную информацию о реологических свойствах нанокompозитов можно получить по зависимости вязкости от температуры в аррениусовских координатах при различных напряжениях сдвига (рисунок 2). Сопоставляя кривые на этом рисунке можно заметить, что с увеличением температуры и напряжения сдвига наблюдается общая тенденция к снижению вязкости расплава. Различие проявляется в том, что, если у исходного ПЭВП нарушение линейности появляется при $\lg \tau = 3.9$ Па и выше, то у нанокompозитов, нарушение линейности происходит, во всем рассматриваемом интервале напряжения сдвига. Если обратить внимание на рисунок 2а, то можно заметить, что при нагрузке свыше $\lg = 3.9$ Па линейность нарушается при температуре ниже 190°С. Согласно теории Френкеля-Эйринга аррениусовская зависимость вязкости от температуры позволяет оценить энергию активации вязкого течения. Иными словами, это энергия необходимая для преодоления потенциального энергетического барьера и перескока ассоциатов «горячих» макроцепей из одного положения в свободное пространство (дырку). Это свидетельствует о том, что течение полимеров носит кооперативный характер, т.е. перемещения макроцепей представляет собой процесс вынужденной диффузии сегментов. На тех участках, где эта зависимость представлена в виде кривой линии, то она оценивается, как «точечная» или «кажущаяся» энергия активации вязкого течения. При нагрузке $\lg \tau = 3.8$ Па энергия активации составляет 38.2 кДж/моль. По мере увеличения напряжения сдвига от $\lg = 3.9$ до 4.5 Па кажущаяся энергия активации вязкого течения исходного ПЭВП на прямолинейных участках, т.е в температурной области 190-230°С, возрастает от 50 до 74 кДж/моль.

В отличие от исходного ПЭВП у нанокompозитов энергия активации вязкого течения в интервале температур 190-230°С несколько ниже, что в определенной степени противоречит общепринятым представлениям для наполненных полимерных систем. Так, например, для образцов нанокompозитов ПЭВП+10%масс.ТЗ и ПЭВП+40%масс.ТЗ энергия активации вязкого течения в этой температурной области изменяется в одинаковых пределах 38 – 56 кДж/моль. Характерно, что для нанокompозитов независимо от концентрации ТЗ при напряжении сдвига 3.8 Па энергия активации вязкого течения составляет 38 кДж/моль, а в интервале 3.9-4.5 Па величина этого показателя возрастает до 51-56 кДж/моль. Независимо от напряжения сдвига в температурном интервале 170-190°С энергия активации вязкого течения у нанокompозитов

ПЭВП+10%масс.ТЗ резко возрастает в пределах 95-138 кДж/моль, а у нанокompозитов ПЭВП+40%масс.ТЗ изменяется в пределах 107-152 кДж/моль. Такое возрастание энергии активации вязкого течения у

нанокмпозитов в температурном интервале 170-190°C объясняется, прежде всего, стерическими затруднениями, создаваемыми наночастицами. При чрезмерно большой концентрации наночастиц в расплаве требуется больше энергии для перескока молекулярно-кинетических единиц из одного положения в другое.

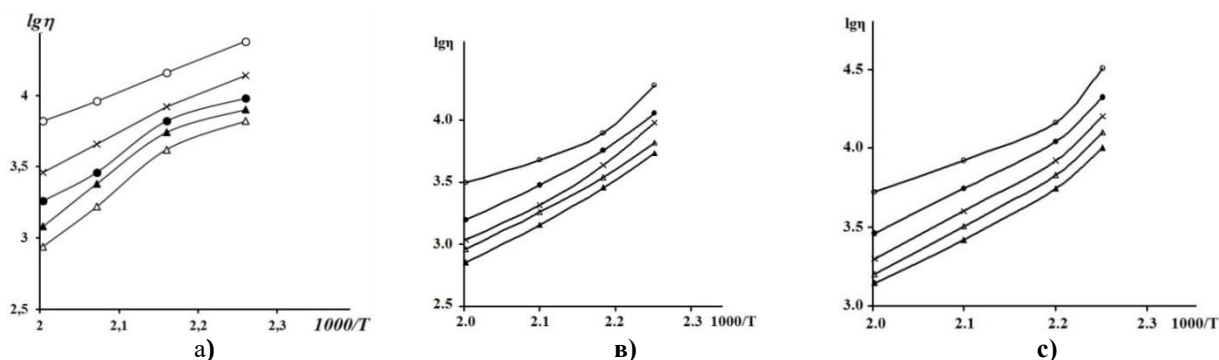


Рисунок 2 – Зависимость вязкости от температуры для ПЭВП (а), нанокмпозитов: ПЭВП+10%масс. ТЗ (в), ПЭВП+40%масс.ТЗ (с) при различных напряжениях сдвига ($\lg \tau, \text{Па}$): о- 3.8; х- 3.9; ● - 4.2; □- 4.3; ▲- 4.5.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно прийти к выводу о том, что исследована закономерность изменения кривых течения и вязкости расплава нанокмпозитов в зависимости от напряжения сдвига, температуры и концентрации ТЗ. Для интерпретации обнаруженных закономерностей приводятся результаты теоретического анализа механизма течения нанокмпозитов. Установлено, что введение ТЗ содержащего графит способствует улучшению текучести расплава нанокмпозитов. Даже при 40%масс. содержании ТЗ нанокмпозиты характеризуются текучестью расплава достаточной для удовлетворительной переработки методами экструзии и литья под давлением. Определена кажущаяся энергия активации вязкого течения исходного ПЭВП и его нанокмпозитов.

Литература:

1. Волкова Н.В., Емельянов Д.Н., Молодова А.А. Фазовое состояние и реологические свойства смесей полиметакрилатов, образующихся в процессе полимеризации. *Вестник нижегородского университета им. Н.Лобачевского*, 2014, №4, с.154-158.
2. Долوماتов М.Ю., Дезорцев С.В. Термодинамика вязкотекучего состояния. *Башкирский химический журнал*, 2010, т.17, №3, с.67-71.
3. Рудакова Т.А. Евтушенко Ю.М. Григорьев Ю.А. Озерин А.Н. Полиэтилен низкого давления, модифицированный органомонтмориллонитом. Все материалы. *Энциклопедический справочник*, 2018, №8, с.12-16.
4. Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Осипчик В.С. Реологические свойства композитных материалов на основе рандом полипропилена и везувиана. *Перспективные материалы*. Москва. 2017, №4, с.35-47.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND THERMAL ASHES OF HOUSEHOLD WASTE

Kakhramanov N.T., Gasanova A.A., Arzumanova N.B.
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences
AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun street 124
e-mail: najaf1946@rambler.ru

Abstract. The results of the study of the influence of the concentration of nanoparticles of the thermal ashes of household waste on the rheological properties of nanocomposites based on high density polyethylene are presented. The flow curves of nanocomposites are presented, as well as the dependence of the melt viscosity on the filler concentration, shear rate, and temperature. It has been established that the loading of a thermal ash into the composition of high density polyethylene leads to some increase in the melt flow of nanocomposites. A temperature-invariant characteristic of the viscosity properties of nanocomposites is constructed, which allows predicting their viscosity properties close to the real conditions of their processing by extrusion and injection molding. The results of a theoretical analysis of the flow mechanism of nanocomposites are presented. It was found that the loading of a thermal ash containing graphite improves the melt flow of nanocomposites. Even at 40 wt. % thermosol content, nanocomposites are characterized by melt flow sufficient for satisfactory processing by extrusion and injection molding. The apparent activation energy of the viscous flow of the initial HDPE and its nanocomposites is determined.

Keywords: viscosity, shear rate, shear stress, composites, polymer melt.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СМЕСИ ПОЛИЭТИЛЕНОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ И МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т

Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана

AZ5004, г. Сумгайыт, улица С. Вургуна, 124

e-mail: mustafayevafatima@mail.ru

Аннотация. Приводятся результаты дилатометрических исследований закономерности кристаллизации композитных материалов на основе смесей полиэтилена высокой и низкой плотности и минеральных наполнителей – гидроксида алюминия и бентонита. Все композитные материалы были на основе смесей полиэтилена высокой и низкой плотности, взятых в соотношении 50/50. Установлена температурная зависимость удельного объема и плотности композитных материалов при различных концентрациях наполнителя. Путем пересечения верхней и нижней ветвей дилатометрических кривых найдены приближенные значения температуры стеклования исследуемых образцов. Используя удельный объем и занятый объем был рассчитан свободный удельный объем композитов. Анализ кривых зависимостей композитов на основе гидроксида алюминия показал, что, значение свободного удельного объема для наполненных с гидроксидом алюминия композитов выше чем для исходной ПЭВП / ПЭНП смеси. Это можно объяснить тем что частицы гидроксида алюминия создавая стерические препятствия для полной кристаллизации макромолекул в области фазового перехода, способствуют тем самым разрыхлению материала и снижению их плотности. В нанокompозитах на основе бентонита введение наполнителя в состав полимерной смеси способствовало снижению свободного удельного объема. Этот факт позволяет утверждать о том, что частицы наполнителя преимущественно встраивались в свободный объем полимеров.

Ключевые слова: полимерная смесь, антипирен, полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности, гидроксид алюминия, бентонит.

Статистические данные показывают, что ежегодно в странах мира регистрировалось 3,1-4,5 млн. пожаров, при которых погибали 24-62 тыс. человек. Бытовые пожары являются одной из главных причин гибели людей. Всего за 20 лет в этих странах жертвами 80 млн. пожаров стали почти 1 млн. человек [1]. В большинстве случаев люди гибнут на ранних этапах развития пожара в основном от удушья или отравления. Опасные для жизни человека концентрации токсичных веществ образуются уже через несколько минут после возникновения источника загорания. Вместе с тем, наряду с гибелью людей пожары наносят большой материальный ущерб. Поэтому одним из важнейших требований к полимерным материалам, применяемым в строительстве, транспорте, электронике, авиационной и космической технике, авто и судостроении является пожарная безопасность.

Благодаря широкому спектру применений огнестойкие полимерные материалы породили огромный научный и промышленный исследовательский интерес. Мировое потребление огнезащитных составов составляет более 2,25 млн. тонн в год [2]. Согласно исследований Verified Market Research, мировой рынок антипиренов оценивался в 5,70 млрд долларов США в 2019 году и, по прогнозам, достигнет 7,63 млрд долларов США к 2027 году, увеличившись в среднем на 4,0% с 2020 по 2027 годов [3]. Широко используя в таких отраслях, как электротехника, электроника и строительство полиолефин был крупнейшим сегментом применения в 2015 году и занимал более 20% рынка антипиренов [4]. Обычно для придания огнестойкости полиолефинам используются антипирены, содержащие галоген. Однако в связи с тем, что самыми опасными при пожаре являются густой дым и токсичные продукты горения в течение последних лет привлекают большое внимание экологически безопасные антипирены к которым можно отнести гидроксид алюминия и бентонит.

Принимая во внимание, что в Азербайджане в «SocarPolymer» наряду с существующим производством полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) с 2019 года началось производства 17 различных марок полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) наибольший интерес стали представлять исследования, направленные на проведение комплекса исследований смеси ПЭНП и ПЭВП [5, 6]. Учитывая, что полиэтилен является самым крупнотоннажным и распространенным полимером, разработка способов повышения его огнестойкости является одной из важнейших задач требующих особого внимания. Вместе с тем, большое внимание уделяется композитным материалам, характеризующимся минимальной усадкой в процессе формования в прессформе литьевого агрегата. Это обстоятельство позволяет подбирать состав композитного материала таким образом, при котором представляется возможным существенно уменьшить изменение его объема в процессе отливки конструкционного изделия. Для контроля процесса кристаллизации и изменения объема материала в процессе охлаждения в замкнутом объеме наиболее эффективным методом является метод дилатометрических измерений. В связи с этим, целью данного исследования являлось определение влияния таких антипиренов как гидроксид алюминия и бентонит на кинетические закономерности и механизма кристаллизации композитных материалов на основе смесей полиэтилена высокой и низкой плотности методом дилатометрии.

В качестве объекта исследований использовали промышленные образцы полиэтилена высокой плотности марки HD 52518, полиэтилена низкой плотности марки 17703-01, гидроксид алюминия (ГОСТ 11841-76, ОКП 631887, перефасовано ЗАО «ВЕКТОН») и бентонит месторождением Даш-Салахлы.

Композитные материалы на основе смеси ПЭВП / ПЭНП (50/50) и с разной концентрацией гидроксида алюминия (1, 3, 5, 10 % масс.) и нанокompозитные материалы на основе смеси ПЭВП / ПЭНП (50/50) и бентонита (1, 3, 5, 10, 20 и 30% масс.) получали смешиванием компонентов на лабораторных вальцах при температуре 150°C в пределах 8-10 минут. Далее при температуре прессования, равном 170-180°C формовали пластины из которых вырубали соответствующие образцы для проведения испытания.

Исследования дилатометрических характеристик композитов проводили на приборе ИИРТ-1 в процессе ступенчатого охлаждения в температурном диапазоне от 180°C до комнатной температуры и при нагрузке 5.3кг.

Плотность композиций при температуре 190°C и нагрузке - 5 кг определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия).

Температуру плавления определяли на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия) системы Паулик, Паулик, и Эрдеи.

В таблице 1 представлены результаты исследования влияния концентрации гидроксида алюминия на температуру начала кристаллизации, характеризующей фазовый переход первого рода. Введение 1%масс. гидроксида алюминия практически не влияет на температуру начала кристаллизации исходной смеси ПЭНП/ПЭВП и равна 114°C. С ростом концентрации гидроксида алюминия до 10% температура начала кристаллизации композитов не претерпевает какие-либо изменения и соответствует значению 110°C. Фазовые переходы первого рода характеризуются постоянством температуры и изменениями объема. При сравнение максимального и минимального удельного объема исследуемых образцов при температуре фазового перехода установлено, что с возрастанием концентрации гидроксида алюминия в композитах, разница между этими значениями сначала возрастает, а для образцов, содержащих 5% и 10% масс. гидроксида алюминия наблюдается снижение величины этого показателя. Полученные данные показывают, что при небольших концентрациях гидроксида алюминия, он способствует полному протеканию процесса кристаллизации при концентрациях 5-10% масс., наоборот, процесс кристаллизации в наполненных композитах несколько затрудняется.

Метод дилатометрических измерений позволяет произвести приближенную оценку температуры кристаллизации композитных материалов. Приближенные значения температуры стеклования исследуемых образцов были найдены в точке пересечения верхней и нижней ветвей дилатометрических кривых. Температура стеклования исходного ПЭВП/ ПЭНП и композитов на его основе содержащих 1, 3, 5, 10 % масс. гидроксида алюминия соответственно равна -73, -84, -128, -100, -84°C. Из полученных данных следует, что при введении гидроксида алюминия до 3%масс. наблюдается снижение температуры стеклования в минусовую область. При концентрации гидроксид алюминия свыше 3.0%масс. температура стеклования повышается. Все эти данные позволяют утверждать, что при низких концентрациях гидроксида алюминия, последние в расплаве материала проявляют свойства зародышеобразователей, способствуя тем самым получению образцов с мелкосферолитной структурой, которая благоприятно сказывается на улучшении свойств. При более высокой температуре частицы наполнителя скапливаются в аморфных областях, затрудняя конформационную подвижность проходных цепей, увеличивая хрупкость материала и соответственно ухудшение прочности и температуры стеклования композитных материалов.

Таблица 1 – Влияние концентрации гидроксида алюминия на плотность и температуру начала процесса кристаллизации композитов на основе смеси полиэтилена высокой и низкой плотности

№	Состав композиции, %масс.	Температура начала кристаллизации, °C	Плотность, г/см ³	
			При 25°C	При 190°C
1	ПЭВП/ ПЭНП	114	0.941	0.730
2	ПЭВП/ ПЭНП+1 Al(OH) ₃	114	0.945	0.766
3	ПЭВП/ ПЭНП+3 Al(OH) ₃	110	0.954	0.782
4	ПЭВП/ ПЭНП+5 Al(OH) ₃	110	0.962	0.790
5	ПЭВП/ ПЭНП+10 Al(OH) ₃	110	1.053	0.801

* смесь ПЭВП и ПЭНП были взяты в соотношение 50/50

Согласно данным дериватографического анализа температура плавления рассматриваемых композитов изменялось в следующей последовательности: ПЭВП/ ПЭНП –120°C; ПЭВП/ ПЭНП + 1% Al(OH)₃–120°C; ПЭВП/ ПЭНП + 3% Al(OH)₃–120°C; ПЭВП/ ПЭНП + 5% Al(OH)₃–120°C; ПЭВП/ ПЭНП + 10% Al(OH)₃– 125°C. В данном случае снижение конформационной подвижности в относительно высоконаполненных композитах сказывается некотором возрастании их температуры плавления.

Поскольку экспериментальное определение свободного удельного объема является сложной задачей, его обычно рассчитывают, пользуясь графической зависимостью удельного объема полимера от температуры. С приближением к температуре абсолютного нуля (0 K) свободный объем становится равным нулю, поэтому

значение занятого объема (V_3) получают экстраполяцией к оси ординат. Используя удельный объем (V_i) при данной температуре по разнице ($V_i - V_3$) был рассчитан свободный удельный объем (V_c) исследуемых образцов. На рисунке 1 приводится зависимость свободного удельного объема от абсолютной температуры при различных концентрациях гидроксид алюминия.

Сопоставительный анализ кривых зависимостей показывает, что, значение свободного удельного объема для наполненных с гидроксидом алюминия композитов выше чем для исходной ПЭВП / ПЭНП смеси. Это можно объяснить тем что частицы гидроксида алюминия могут создавать стерические препятствия для полной кристаллизации макромолекул в области фазового перехода, способствуя тем самым разрыхлению материала и снижению их плотности. Вследствие несовместимости полимерной смеси полиэтилена с гидроксидом алюминия их контакт в межфазном слое становится слабым. Гидроксид алюминия понижая плотность упаковки макромолекул способствует разрыхлению его структуры.

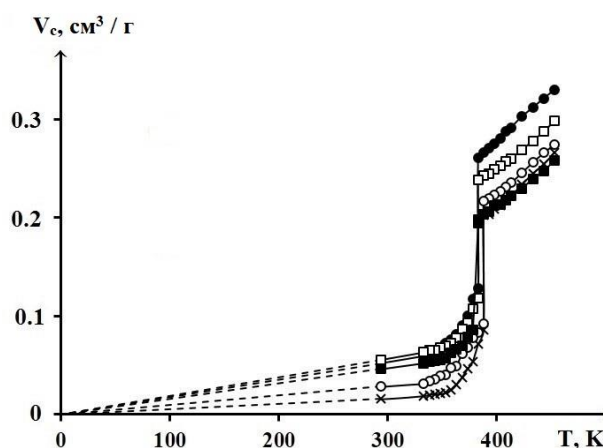


Рисунок 1 –Дилатометрические кривые зависимости изменения свободного удельного объема от абсолютной температуры: x– исходная смесь 50% масс. ПЭВП + 50%масс. ПЭНП, o– ПЭВП / ПЭНП + 1% масс. $\text{Al}(\text{OH})_3$, ●– ПЭВП / ПЭНП + 3% масс. $\text{Al}(\text{OH})_3$, □– ПЭВП / ПЭНП + 5% масс. $\text{Al}(\text{OH})_3$, ■– ПЭВП / ПЭНП + 10% масс. $\text{Al}(\text{OH})_3$

В таблице-2 показаны результаты исследования влияния концентрации бентонита на температуру начала кристаллизации, плотность рассматриваемых композиционных материалов при комнатной температуре и при 190°C. Как видно, 1 % масс. содержания бентонита в смеси ПЭНП / ПЭВП не оказывает никакого изменения на температуру начала процесса кристаллизации, и равняется 115°C. Плотность при комнатной температуре тоже остается неизменной, но для плотности при температуре 190°C наблюдается некоторое снижение. Для композиционных материалов с концентрацией бентонита в диапазоне 3–30% масс. фазовый переход первого рода происходит при 110-113°C. Плотность соответствующий комнатной температуре для этих материалов закономерно увеличивается. По мере увеличения концентрации бентонита от 3 до 20% масс. наблюдается повышение значения плотности, и резкое снижение для смеси ПЭВП/ ПЭНП+30 % масс. бентонит (при температуре 190°C).

Таблица 2 – Влияние концентрации бентонита на плотность и температуру начала процесса кристаллизации нанокompозитов на основе смеси полиэтилена высокой и низкой плотности

№	Состав композиции, %масс.	Температура начала кристаллизации, °C	Плотность, г/см³	Плотность при 190°C, г/см³
1	ПЭВП/ ПЭНП	115	0,940	0,730
2	ПЭВП/ ПЭНП+1 Б	115	0,939	0,714
3	ПЭВП/ ПЭНП+3 Б	110	0,955	0,742
4	ПЭВП/ ПЭНП+5 Б	110	1,021	0,747
5	ПЭВП/ ПЭНП+10 Б	112	1,086	0,808
6	ПЭВП/ ПЭНП+20 Б	113	1,150	0,852
7	ПЭВП/ ПЭНП+30 Б	113	1,262	0,749

* смесь ПЭВП и ПЭНП были взяты в соотношение 50/50, Б-бентонит

Методом пересечения верхних и нижних ветвей дилатометрических кривых были найдены приближенные значения температуры стеклования исследуемых нанокompозитных материалов. Температура стеклования исходного ПЭВП/ ПЭНП и его смесей с 1, 3, 5, 10, 20, 30 % масс. наполнителем соответствует к -73, -73, -73, -65, -58, -34, -34°C.

На рисунке2 представлена зависимость свободного объема от абсолютной температуры для этих композитов.

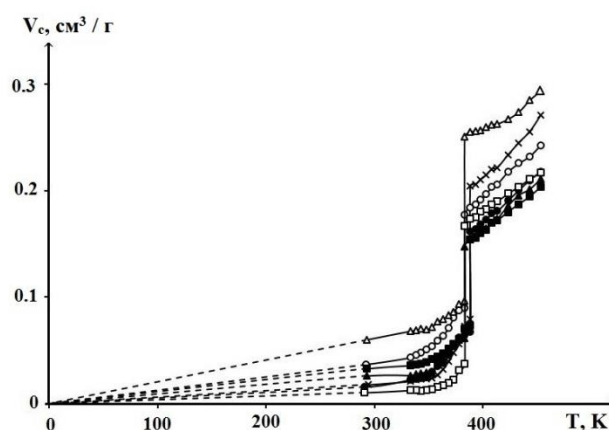


Рисунок 2 –Кривые зависимости изменения свободного удельного объема от абсолютной температуры для нанокомпозитов на основе бентонит/ ПЭВП/ ПЭНП (смесь ПЭВП и ПЭНП были взяты в соотношение 50/50), % масс.: ×– ПЭВП/ ПЭНП, ●– ПЭВП/ ПЭНП+1% бентонит, ○– ПЭВП/ ПЭНП+3% бентонит, ▲– ПЭВП/ ПЭНП+5% бентонит, △– ПЭВП/ ПЭНП+10% бентонит, ■– ПЭВП/ ПЭНП+20% бентонит, □–ПЭВП/ ПЭНП+30% бентонит

Из сопоставительного анализа кривых можно установить, что введение бентонита в состав полимерной смеси способствует снижению свободного удельного объема. Этот факт позволяет утверждать о том, что частицы наполнителя преимущественно встраиваются в свободный объем полимеров.

Литература:

1. <https://fireman.club/statyi-polzovateley/gibel-na-pozharax>
2. <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/market>
3. <https://www.verifiedmarketresearch.com/product/flame-retardant-market/>
4. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/flame-retardant-market>
5. Кахраманов Н.Т., Мустафаева Ф.А., Арзуманова Н.Б., Гулиев А.Д. Кинетические закономерности кристаллизации композиционных материалов на основе смеси полиэтилена высокой и низкой плотности. Материаловедение, 2019, № 5, с. 43-48.
6. Кахраманов Н.Т., Мустафаева Ф.А., Осипчик В.С., Арзуманова Н.Б., Хамедова Л.Х., Ляляева Р.Н. Реологические свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой и высокой плотности. Композиты и Наноструктуры, 2018, Том 10, № 4(40), с. 166-170.

KINETIC REGULARITIES OF CRYSTALLIZATION OF COMPOSITES BASED ON THE MIXTURES OF DIFFERENT TYPES OF POLYETHYLENES AND MINERAL FILLER

Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T.
Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences
AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun street 124
e-mail: mustafayevafatima@mail.ru

Abstract. The results of dilatometric researches of the crystallization regularities of composite materials based on mixtures of high and low density polyethylene and mineral fillers – aluminum hydroxide and bentonite are presented. All composite materials were based on mixtures of high and low density polyethylene taken in a ratio of 50/50. The temperature dependence of the specific volume and density of composite materials at various concentrations of filler is established. By intersecting the upper and lower branches of the dilatometric curves, approximate values of the glass transition temperature of the studied samples are found. Using the specific volume and the occupied volume, the free specific volume of the composites was calculated. Analysis of the dependency curves of aluminum hydroxide-based composites showed that the free specific volume for composites filled with aluminum hydroxide is higher than for the initial HDPE / LDPE mixture. This can be explained by the fact that particles of aluminum hydroxide, creating steric barriers for the complete crystallization of macromolecules in the phase transition region, contribute to the loosening of the material and a decrease in their density. In bentonite-based nanocomposites, the loading of a filler in the composition of the polymer mixture contributed to a decrease in the free specific volume. This fact allows us to assert that the filler particles were mainly embedded in the free volume of the polymers.

Keywords: polymer blend, flame retardant, low-density polyethylene, high-density polyethylene, aluminum hydroxide, bentonite.

СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ

¹Курбанова Р.В., ²Кахраманов Н.Т.

¹Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности
²Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук Азербайджана
AZ5004, г.Сумгайыт, улица С.Вургуна, 124
e-mail: najaf1946@rambler.ru

Аннотация. В работе рассмотрено влияние концентрации аппретированных природных минералов-каолина, талька, клиноптилолита и бентонита на свойства нанокомпозитов на основе random полипропилена и блок-сополимера пропилена с этиленом. Показано, что в результате химического модифицирования полимерной матрицы метакрилоавой кислотой образовывались функционализированные термопластичные этилен-пропиленовые сополимеры. Использование функционализированной полимерной матрицы позволяло получать новые типы нанокомпозитов, представляющие собой органо-неорганические гибридные гели. Установлено, что такая структура взаимопроникающей сетки возникала в результате протекания золь-гель реакции не только между наночастицами и аппретом, но и между аппретом и полимерной матрицей. При исследовании физико-механических свойств нанокомпозитов было найдено, что независимо от типа полимера и наполнителя сравнительно высокие показатели проявляются у образцов, содержащих 5.0%масс. природных минералов. Показано, что с увеличением концентрации наполнителя от 1.0 до 10%масс. наблюдается закономерный рост модуля упругости и теплостойкости нанокомпозитов. При этом, самые высокие значения физико-механических свойств имеют нанокомпозиты на основе функционализированной метакриловой кислотой полимерной матрицы.

Ключевые слова: разрушающее напряжение, относительное удлинение, бентонит, каолин, тальк, теплостойкость

Одновременно с развитием машиностроения, судостроения, военной, космической техники и т.д. все более остро встает проблема разработки высококачественных конструкционных полимерных материалов, предназначенных для замены цветных и черных металлов. В этой связи, ученые и специалисты всего мира направляют свои усилия для получения высокопрочных, теплостойких, устойчивых к воздействию агрессивных сред полимерных материалов [1,2]. Введение наполнителей, стабилизаторов, пластификаторов, получение полимерных смесей и их сшитых композиций позволяет в той или иной мере приблизиться к решению этой проблемы. Особую популярность получили наполненные различными минералами нанокомпозитные материалы [6-8]. Однако, несмотря на большое число исследований в этой области, остаются не до конца выясненными проблемы, связанные с совместимостью полимерной матрицы с минеральными частицами, которая оказывает основополагающее влияние на комплекс важнейших свойств композитных материалов. Особенно большая необходимость в решении этой проблемы ощущается на примере полиолефинов с минеральными наполнителями [3,4].

Поэтому, в данной работе использовали один из эффективных способов улучшения совместимости полимерной матрицы и неорганического компонента путем аппретирования поверхности последнего кремнийорганическими соединениями.

Известно, что все природные минералы не подвергнутые термической обработке содержат в своем составе гидратированные молекулы воды, которые при взаимодействии с кремнийорганическими аппретами могут вступают в реакцию гидролиза и дегидратации с образованием сшитой структуры аппрета, которая, в конечном счете, подобно паутине обволакивает поверхность наночастиц. Такой метод модификации поверхности наночастиц вполне оправдан, так как позволяет вместо контакта полимер-наночастица, обеспечить взаимодействие полимер-аппрет-наночастица. Отсутствие непосредственного контакта между полимерной матрицей и технологически несовместимыми минеральными частицами создает предпосылки для достижения необходимого взаимодействия с молекулами аппрета. Перспектива подобных исследований заключается еще и в том, что, если макроцепи полиолефина предварительно химически модифицированы метакриловой кислотой (МАК), то мы не исключаем возможность участие этих полярных групп в реакциях гидролиз-гидротация. Другими словами, предполагается также участие макроцепей полиолефина с аппретом и гидратированными группами наночастиц с образованием структуры типа «взаимопроникающей сетки». Для получения необходимо экспериментального подтверждения обратимся к таблице-1, где представлены результаты исследования основных физико-механических свойств аппретированных нанокомпозитов на основе random полипропилена и таких природных минералов, как каолин, тальк, бентонит, клиноптилолит.

Анализируя данные приведенные в этой таблице можно заметить, что с увеличением концентрации природных минералов разрушающее напряжение изменяется с максимумом при 5.0%масс. содержании наполнителя. Относительное удлинение снижается по мере увеличения концентрации наполнителя. Вместе с тем, установлено постоянное увеличение модуля упругости при изгибе и теплостойкости нанокомпозитов. Согласно представленным в таблице-1 данным наибольшее разрушающее напряжение имеют нанокомпозиты, полученные на основе РПП+5.0%масс. КТЛ.

Таблица-1. Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе РПП и природных минералов аппретированных 1.0%масс. кремнийорганического соединения - γ -аминопропилтриэтоксисилан

Природные минералы, РПП+минерал+ 1%аппрет	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости на изгиб. МПа	Теплостойкость °С
РПП	28.5	600	1420	149
РПП +1%К	29.9	550	1522	149
РПП +5%К	33.6	255	1634	152
РПП +10%К	31.0	125	1688	154
РПП +1%Т	29.7	600	1498	149
РПП +5%Т	34.4	270	1597	152
РПП +10%Т	33.2	115	1675	155
РПП +1%Б	29.5	515	1511	149
РПП +5%Б	34.1	245	1589	152
РПП +10%Б	29.3	105	1676	157
РПП +1%Кт	30.2	545	1501	149
РПП +5%Кт	35.6	285	1612	151
РПП +10%Кт	32.8	130	1693	156
РПП-МАК+5%К	37.4	185	1705	161
РПП-МАК+5%Т	37.7	170	1678	162
РПП-МАК+5%Б	38.5	195	1688	162
РПП-МАК+5%Кт	39.3	190	1723	163

К-каолин, Т-тальк, Б-бентонит, Кт- клиноптилолит, РПП-МАК привитой сополимер.

Представлялось интересным рассмотреть возможность исследования влияния полярности полимерной матрицы на совместимость с природными наполнителями и соответственно свойства нанокомпозитов. В связи с этим, нами в качестве полимерной матрицы использовали привитой сополимер РПП с метакриловой кислотой (РПП-МАК). Содержание привитого компонента составляло 14-15%масс. В задачу исследования входило не только улучшение совместимости смешиваемых компонентов, но и рассмотрение возможности химического связывания макроцепей РПП с аппретом и поверхностью наночастиц природных минералов. Такой методический подход к химическому связыванию системы РПП-аппрет-минерал является вполне вероятным, если исходить из предположения о возможной реакции дегидратации с участием гидроксильных групп МАК, аппрета и частиц наполнителя. Если учесть, что подобное взаимодействие завершается формированием сшитой пространственной структуры, то будет уместно утверждать о механо-химическом синтезе органо-неорганических гибридных гелеобразных соединений РПП-аппрет-минерал.

Ясно, что вероятность такого утверждения должна быть подкреплена достаточно убедительными экспериментальными данными. В частности, в аппарате Сокслета была осуществлена промывка нанокомпозита РПП+минерал от непрореагировавшего РПП в кипящем толуоле. Характерно, что с увеличением концентрации наполнителя в составе нанокомпозита от 1.0 до 10%масс. содержание геля синхронно возрастало от 3.0 до 12%масс. Такое синхронное возрастание содержания геля подтверждает наши доводы относительно участия модифицированной полимерной матрицы в процессе сшивки. Как видно из таблицы-1, при использовании в процессе механо-химического синтеза модифицированной полимерной матрицы РПП-МАК (привитого сополимера) наблюдается заметное повышение разрушающего напряжения, модуля упругости на изгиб и теплостойкости образцов. Наблюдается только некоторое снижение относительного удлинения.

Наряду с этим, аналогичным образом были исследованы нанокомпозиты на основе БЭП и природных минералов, свойства которых представлены в таблице-2. Как видно из этой таблицы, введение природных минералов в состав БЭП способствует заметному изменению физико-механических характеристик нанокомпозитов, полученных на их основе. Из сопоставительного анализа экспериментальных данных, приведенных в этой таблице, можно установить, что и в рассматриваемых композитах наилучшие значения разрушающего напряжения, проявляются у образцов с 5%масс. содержанием природных минералов. По мере увеличения концентрации рассматриваемых наполнителей модуль упругости при изгибе и теплостойкость нанокомпозитов постоянно возрастает, относительное удлинение снижается. Для нанокомпозитов эффективность действия наполнителей проявляется при относительно низкой концентрации. Интерпретируется это тем, что в единице массы наноразмерного наполнителя число частиц в 20-50 раз больше, чем у обычных мелкодисперсных наполнителей с размером 2-5мк. Иными словами, число наночастиц в единице объема полимерной матрицы всегда выше, в связи с чем, эффективность их действия проявляется при сравнительно низкой концентрации.

Следует отметить, что при введении 5%масс. природных наполнителей в состав химически модифицированной полимерной матрицы (привитого сополимера) БЭП-МАК, прочностные свойства и теплостойкость нанокомпозитов становятся заметно выше. Причины столь ощутимого улучшения этих свойств подробно изложены выше при исследовании нанокомпозитов на основе РПП-МАК.

Таблица 2 – Физико-механические свойства нанокompозитов на основе БЭП и природных минералов аппретированных 1.0%масс. кремнийорганического соединения - γ -аминопропилтриэтоксисилан

Природные минералы, БЭП+минерал+ 1%аппрет	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости на изгиб., МПа	Теплостойкость °С
БЭП	25.6	200	1385	148
БЭП +1%К	26.8	190	1422	148
БЭП +5%К	30.3	75	1474	153
БЭП +10%К	28.1	45	1515	156
БЭП +1%Т	26.5	200	1438	148
БЭП +5%Т	31.2	80	1496	152
БЭП +10%Т	30.3	55	1625	156
БЭП +1%Б	26.7	185	1422	149
БЭП +5%Б	31.4	75	1507	153
БЭП +10%Б	27.3	35	1586	155
БЭП +1%Кт	27.2	200	1431	148
БЭП +5%Кт	32.9	85	1519	153
БЭП +10%Кт	29.5	40	1597	157
БЭП-МАК+5%К	34.6	65	1615	159
БЭП-МАК+5%Т	34.2	60	1627	160
БЭП-МАК+5%Б	35.8	55	1643	162
БЭП-МАК+5%Кт	36.5	60	1693	162

К-каолин, Т-тальк, Б-бентонит, Кт- клиноптилолит, БЭП- МАК- привитой сополимер

Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что введение природных минералов в состав термопластичных этилен-пропиленовых сополимеров РПП и БЭП способствует улучшению прочностных показателей и теплостойкости нанокompозитов. Становится очевидным, что химическое модифицирование рассматриваемых сополимеров с МАК способствует значительному улучшению совместимости с природными минералами и как следствие существенному улучшению физико-механических характеристик нанокompозитов полученных на их основе.

Литература:

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Кахраманов Н.Т., Азизов А.Г., Осипчик В.С., Мамедли У.М., Арзуманова Н.Б. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение. //Пластические массы, Москва, 2016, №1-2, с.49-57.
3. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П. Химическая модификация и смешение полимеров при реакционной экструзии // Пластические массы. 2007. №10. С.32-41.
4. Чердынцева С.В., Белоусов С.И., Крашенинников С.В. и др. Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико-химические свойства нанокompозитов на основе полиамида-6, полученных смешением в расплаве //Пластические массы, 2013. №5. С.39-43.

PROPERTIES OF HYBRID NANOGELS BASED ON SEMICRYSTALLINE ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS AND NATURAL MINERALS

¹Kurbanova R.V., ²Kakhramanov N.T.

¹Azerbaijan State Oil and Industry University

¹AZ1010, Baku city, Azadlig 20

²Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences

²AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun street 124

e-mail: najaf1946@rambler.ru

Abstract. The effect of the concentration of finely dressed natural minerals — kaolin, talc, clinoptilolite and bentonite on the properties of nanocomposites based on random polypropylene and a block copolymer of propylene with ethylene, is considered. It was shown that as a result of chemical modification of the polymer matrix with methacrylic acid, functionalized thermoplastic ethylene-propylene copolymers were formed. The use of a functionalized polymer matrix made it possible to obtain new types of nanocomposites, which are organo-inorganic hybrid gels. It was established that such a structure of the interpenetrating mesh arose as a result of the sol-gel reaction not only between the nanoparticles and the dressing size, but also between the dressing size and the polymer matrix. In the study of the physicochemical properties of nanocomposites, it was found that, regardless of the type of polymer and filler, relatively high indices appear in samples containing 5.0 wt. % natural minerals. It is shown that with an increase in the filler concentration from 1.0 to 10 wt. %, a regular increase in the elastic modulus and heat resistance of nanocomposites is observed. Moreover, nanocomposites based on a polymer matrix functionalized with methacrylic acid have the highest physicochemical properties.

Keywords: ultimate tensile stress, elongation, bentonite, kaolin, talc, heat resistance

ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫЕ ЭЛАСТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ РАНДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Гулиев А.Д., Кахраманов Н.Т.

Институт полимерных материалов Национальной АН Азербайджана

AZ5004, г.Сумгайыт, улица С.Вургуна, 124

e-mail: najaf1946@rambler.ru

Аннотация. Рассмотрены основные физико-механические свойства динамически вулканизованных эластопластов на основе рандом полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука. В качестве вулканизирующего агента использовали пероксид дикумила и серу. Показано, что чем больше концентрация нитрильных групп в бутадиен-нитрильном каучуке, тем при более высокой предельной концентрации эластомера начинают проявляться резиноподобные свойства в эластопластах. С целью улучшения совместимости компонентов смеси в качестве компатибилизатора использовали привитой сополимер полипропилена с метакриловой кислотой. В отличие от серной вулканизации пероксидная способствует существенному ухудшению показателя текучести расплава эластопластов. В образцах, содержащих бутадиен-нитрильные каучуки - СКН-18 и СКН-26 концентрация ППМАК в смеси составляла 5%масс, а в образцах, содержащих СКН-40 концентрация ППМАК составляла 7%масс. Повышение концентрации ППМАК в полимерной смеси РПП+СКН-40 интерпретируется тем, что с увеличением концентрации нитрильных групп в СКН и соответственно полярности эластомера требуется сравнительно большее количество компатибилизатора для поддержания их технологической совместимости с РПП.

Ключевые слова: динамические эластопласты, вулканизация, разрушающее напряжение, теплостойкость, гель-фракция, рандом полипропилен.

Стратегия создания многокомпонентных композитных материалов направлено не только на совершенствование методов модификации полимеров, но и на разработку высококачественных материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками [1-3]. В этом отношении наиболее предпочтительными являются полимер-полимерные смеси, конечные свойства которых зависят от их технологической совместимости, т.е. способности к смешению в режиме расплава. За последние годы значительный интерес стали представлять динамически вулканизованные термоэластопласты на основе несовместимых полимерных компонентов [4]. С целью улучшения технологической совместимости подобных смесей в их состав вводится компатибилизатор. Благодаря ценному комплексу свойств термоэластопласты, полученные на основе несовместимых полимерных смесей, пользуются большим спросом. Еще большую перспективу открывают динамически вулканизованные термоэластопласты. Открываются широкие возможности получения на их основе высококачественных конструкционных материалов, удовлетворяющих значительно возросшим требованиям машиностроения, авиационной, автомобильной, космической, военной, военно-космической техники и технологии. Поэтому, при разработке подобного типа полимерных материалов представляется потенциальная возможность в них в допустимых пределах сочетать полезные качества каждого из компонентов смеси. При выборе полярного эластомера в качестве компонента в смеси полагали на заметное улучшение прочности и масло-бензостойкости динамических вулканизатов на основе эластопластов [4].

В связи с этим, целью данной работы являлось разработка динамически вулканизованных эластопластов с высокими физико-механическими свойствами.

В качестве полимерных объектов исследования использовали рандом полипропилен (РПП), бутадиен-нитрильный каучук (СКН-18, СКН-26 и СКН-40).

Рандом полипропилен (РПП) или термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки РР2400. РПП характеризуется нижеследующими свойствами: разрушающее напряжение – 28.5 МПа, относительное удлинение – 600%, ПТР = 1.78 г/10мин., плотность 0.904г/см³, температура плавления 146°C, теплостойкость 131°C.

СКН- бутадиен-нитрильный каучук с различным содержанием нитрила акриловой кислоты (СКН-18, СКН-26 и СКН-40).

Элементарная серасуществует в виде нескольких аллотропических модификаций, наиболее устойчивая из которых – ромбическая сера, имеющая вид желтых прозрачных кристаллов. Атомы серы в ромбической модификации организованы в восьмичленные симметричные циклы, имеющие короноидальную структуру. Все атомы серы в цикле соединены двойной связью с соседними атомами (валентность каждого атома серы равна 4). При температуре около 140°C π-связи разрываются и молекула серы становится активной, цикл способен легко раскрыться с образованием двухрадикальных центров на концах цепи.

Пероксид бензоила (ПД) – светложелтый порошок, с Тпл = 40°C, предназначен для получения сшитых структур в полимерных смесях.

С целью улучшения смешиваемости и технологической совместимости СКН с РПП использовали компатибилизатор, представляющий собой привитой сополимер ПП с метакриловой кислотой – (ППМАК). Синтез ППМАК проводили в 5%масс. растворе ПП в ксилоле при температуре 125-130°C в течение 2-х часов. В процессе комплексно-радикальной привитой сополимеризации ПП с метакриловой кислотой использовали

инициирующую систему перекись-амин. После реакции, привитой сополимеризации полимерный раствор в горячем виде осаждали в изопропиловом спирте, отфильтровывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 70-80°C в течении 2-х часов. Концентрацию привитого компонента (МАК) в составе ПЭВП определяли по разработанной нами методике ИК-спектрального анализа. Для испытания был отобран компатибилизатор ППМАК, в котором содержание привитого МАК составляло 19%масс.

Смешение полимерных смесей осуществляли на фрикционных вальцах при температуре 170°C. После расплавления РПП водили компатибилизатор ППМАК в количестве 5%масс. После этого в этот расплав вводили СКН и далее серу или пероксид дикумила, которые смешивали в общей сложности в течении 10-12 минут.

Показатель текучести расплава (ПТР) полимерных композиций определяли на реометре марки MELTFLOWTESTER, CEASTMF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке – 5 кг.

Теплостойкость определяли по методу Вика.

Физико-механические характеристики определяли по стандартным методикам: разрушающее напряжение (σ_p), предел текучести при растяжении (σ_T) и относительное удлинение (ϵ) определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Перед тем, как приступить к исследованию свойств, динамически вулканизованных нанокомпозитов вначале представлялось интересным осуществить поэтапный подход к изучению этих систем: 1) изучение влияния соотношения компонентов РПП-СКН на прочностные свойства; 2) выбор соотношения компонентов, при котором полимерная смесь проявляет эластопластические свойства, т.е. обладает свойствами резины, а перерабатывается, как пластмасса. Следует, также, учесть, что при получении полимерных смесей во всех случаях в их состав вводили компатибилизатор – ППМАК, который, как было отмечено выше, способствовал улучшению технологической совместимости РПП с СКН. В образцах, содержащих СКН-18 и СКН-26 концентрация ППМАК в смеси составляла 5%масс, а в образцах, содержащих СКН-40 концентрация ППМАК составляла 7%масс. Повышение концентрации ППМАК в полимерной смеси РПП+СКН-40 интерпретируется тем, что с увеличением концентрации нитрильных групп в СКН и соответственно полярности эластомера требуется сравнительно большее количество компатибилизатора для поддержания их технологической совместимости с РПП.

В таблице-1 приводятся результаты исследования влияния соотношения полимерных компонентов в смеси РПП+СКН+ППМАК, а также, концентрации нитрильных групп в составе СКН на основные физико-механические свойства композиционных материалов. В задачу исследования входило выявить оптимальные соотношения компонентов в смеси, при котором композиционные материалы характеризуются не только достаточно хорошей технологической совместимостью, но и достаточно высокими прочностными и технологическими свойствами. Анализируя данные приведенные в таблице-1 можно установить, что содержание нитрильных групп в составе СКН оказывает большое влияние на совместимость полимерных компонентов, а также, минимальную концентрацию эластомера, при котором проявляются свойства материала, характерные для резин.

Таблица 1 – Физико-механические свойства композиционных материалов на основе смеси РПП+СКН в присутствии 5-7%масс. ППМАК

№	Состав композиции, %масс.	Разрушающее напряжение σ_p , МПа	Предел текучести при растяжении σ_T , МПа	Относительное удлинение, %	ПТР г/10мин	Теплостойкость, °C
1	РПП	28.5	30.2	255	1.78	131
2	90РПП+10СКН-18	24.7	26.6	250	1.51	120
3	80РПП+20СКН-18	18.4	20.3	125	1.17	118
4	70РПП+30СКН-18	14.6	14.6	85	0.89	95
5	65РПП+35СКН-18	12.8	12.8	60	0.76	95
6	60РПП+40СКН-18	11.3	11.3	35	0.61	85
7	90РПП+10СКН-26	24.1	26.1	240	1.49	122
8	80РПП+20СКН-26	17.8	18.7	115	1.07	117
9	70РПП+30СКН-26	13.5	13.8	70	0.81	98
10	65РПП+35СКН-26	12.0	12.0	65	0.70	96
11	60РПП+40СКН-26	10.9	10.9	35	0.57	88
12	90РПП+10СКН-40	24.0	26.0	215	1.52	122
13	80РПП+20СКН-40	17.2	18.6	120	0.98	119
14	70РПП+30СКН-40	12.8	13.4	70	0.83	101
15	65РПП+35СКН-40	11.3	11.6	50	0.67	100
16	60РПП+40СКН-40	10.1	10.1	25	0.54	92

Эластопластические свойства в композиции проявляются при таком содержании эластомера, при котором значение предела текучести при растяжении становится равным разрушающему напряжению, т.е. область пластической деформации сменяется на высокоэластическую, свойственную для резин. Как видно из этой таблицы, при прочих равных условиях, эта область высокоэластической деформации формируется в

зависимости от марки СКН. Так, например, если для смеси РПП+СКН-18 минимальная концентрация эластомера, при котором в материале формируются эластопластические свойства составляет 30%масс., то в смеси РПП+СКН-26 и РПП+СКН-40 – соответственно составляет 35 и 40%масс. По всей видимости, в данном случае полярность эластомерного компонента оказывает заметное влияние на характер формирования структуры полимерной смеси, при которой пластическая деформация образца сменяется на высокоэластическую, характерную для резин. Во всех случаях с увеличением концентрации СКН наблюдалось заметное снижение прочностных свойств композиционных материалов. Характерно, что чем выше было содержание нитрильных групп в составе СКН, тем в большей степени она влияло на снижение величины σ_p и σ_t .

Во всех исследуемых образцах в качестве компатибилизатора использовали ППМАК, так как в противном случае полимерную композицию с равномерно диспергированной эластомерной компонентой получить в смеси не представлялось возможным, т.е. происходило их расслоение с последующим резким ухудшением прочностных свойств.

Согласно данным представленным в таблице-1 введение СКН в состав РПП неоднозначным образом сказывалось на изменении свойств. Так, например, увеличение концентрации СКН в расплаве РПП сопровождается заметным снижением, прочности, относительного удлинения, теплостойкости и ПТР образцов. По-видимому, для интерпретации обнаруженных закономерностей будет правильно с самого начала исходить из предположения о том, что смешение полярных и неполярных полимерных компонентов всегда сопровождается формированием двухфазной системы. При этом, дисперсной средой является РПП, а дисперсной фазой СКН. Использование компатибилизатора позволяет существенным образом повлиять на увеличение адгезионного контакта в граничной области. Механизм действия компатибилизатора, в данном случае ППМАК, проявляется в том, что основная полипропиленовая макроцепь встраивается в дисперсную среду РПП, а привитые макроцепи МАК в дисперсную фазу, сформированную макромолекулами СКН.

Представлялось интересным выяснить, каким образом сшивающие агенты могут повлиять на характер изменения физико-механических свойств эластопластов. В качестве инициатора использовали пероксид дикумила и серу. Важно было подобрать концентрацию инициатора таким образом, чтобы процесс сшивки протекал преимущественно в дисперсной фазе, состоящей из эластомерной компоненты. Именно такой подход к проведению сшивки позволяло утверждать о динамической вулканизации эластопластов. Процесс сшивки с использованием пероксида дикумила в основном направлен на формирование пространственной структуры с образованием радикалов по таким уязвимым местам в макроцепях СКН, как концевые и внутренние двойные связи, водородные атомы, расположенные в α - положении от двойных связей. Эти потенциальные «мишени» для пероксидных радикалов имеются в достаточном количестве в структуре СКН. Для РПП наиболее уязвимыми являются третичные атомы углерода в пропиленовых звеньях. Поэтому, при использовании ПД их содержание варьировали таким образом, чтобы предопределить их оптимально допустимую для этой цели концентрацию. При очень низких концентрациях ПД ее действие может оказаться недостаточной для динамической вулканизации эластопластов. В то же время, избыток ПД может способствовать протеканию сшивки по всей массе полимерной смеси, включая макроцепи РПП с образованием густосетчатой жесткой структуры, которое, как правило, способствует ухудшению основных физико-механических характеристик. Исходя из вышеизложенного, для выбора оптимальной концентрации вулканизующего агента его содержание варьировали в широком диапазоне, в пределах 0.25 - 2.0%масс. Результаты исследования сшитых эластопластов представлены в таблице-2. Из приведенных в таблице-2 экспериментальных данных можно установить, что концентрация сшивающего агента оказывает существенное влияние на физико-механические свойства эластопластов. При этом в качестве объекта исследования использовали композиции РПП с 40%масс. содержанием СКН-18, СКН-26 и СКН-40. Как было показано выше эта та концентрация СКН, при котором полимерная смесь обладает свойствами эластопласта. Анализируя данные в таблице-2 можно заметить, что независимо от типа СКН с увеличением концентрации ПД от 0.25 до 2.0%масс. разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов изменяется по определенной закономерности с максимумом при 0.5-0.75%масс. содержании сшивающего агента. Дальнейшее повышение концентрации ПД сопровождается монотонным снижением разрушающего напряжения и относительного удлинения вулканизатов при полном отсутствии текучести расплава вулканизатов. Установлено, также, что с ростом концентрации ПД увеличивается содержание гель-фракции в образцах. При 2.0%масс. содержании ПД максимальное значение гель-фракции изменяется в пределах 64.7-66.1%масс. Что касается теплостойкости вулканизатов, то независимо от типа СКН с ростом концентрации ПД ее значение непрерывно возрастает. При этом, по мере перехода от СКН-18, СКН-26 до СКН-40 максимальная теплостойкость вулканизатов соответственно увеличивается от 138 до 152°C. Повышение теплостойкости является результатом образования густосетчатой сшитой структуры эластопласта. Как и следовало ожидать с увеличением концентрации ПД ПТР вулканизатов резко снижается вплоть до нулевого значения. Так, например, при 1.0%масс. содержании ПД и выше образцы вулканизатов практически полностью теряют способность к течению, т.е ПТР равен нулю. Нулевое значение ПТР образцов свидетельствует о невозможности их переработки методами литья под давлением и экструзии. Поэтому, считали, что наиболее оптимальной концентрацией ПД, при которой расплав вулканизата еще обладает способностью к переработке, является 0.5-0.75%масс. При такой концентрации ПД образуется редкосетчатая сшитая структура, которая преимущественно формируется по месту разрыва двойных связей СКН. Это обстоятельство, собственно, и свидетельствует о получении динамически вулканизованных эластопластов, в которой дисперсная фаза представлена в виде сшитых структурных единиц. При более высокой концентрации

ПД сшивка происходит по всему объему образца, включая не только дисперсную фазу, но и дисперсную среду полимерной матрицы (РПП). В этом случае образуется плотно сшитая пространственная структура способствующая ухудшению свойств конечного материала.

Таблица 2 – Физико-механические свойства динамически вулканизованных ПД эластопластов РПП+40%масс.СКН в присутствии 5-8%масс.ППМАК

№	Содержание ПД в составе смеси РПП+40%масс.СКН, %масс.	Разрушающее напряжение σ_r , МПа	Относительное удлинение, %	ПТР, г/10мин	Теплостойкость, °С	Гель-фракция %масс.
1	РПП-СКН-18+0.25ПД	14.9	65	0.55	89	4.4
2	РПП-СКН-18+0.5ПД	20.5	105	0.35	97	28.6
3	РПП-СКН-18+0.75ПД	20.8	180	0.11	112	31.4
4	РПП-СКН-18+1.0ПД	18.6	125	-	121	42.2
5	РПП-СКН-18+1.5ПД	17.0	90	-	129	53.5
6	РПП-СКН-18+2.0ПД	15.2	35	-	138	64.7
7	РПП-СКН-26+0.25ПД	15.0	60	0.49	92	5.2
8	РПП-СКН-26+0.5ПД	18.9	110	0.28	101	27.8
9	РПП-СКН-26+0.75ПД	19.5	200	0.09	115	32.1
10	РПП-СКН-26+1.0ПД	18.0	145	-	127	41.3
11	РПП-СКН-26+1.5ПД	16.5	105	-	135	55.0
12	РПП-СКН-26+2.0ПД	11.7	30	-	143	66.1
13	РПП-СКН-40+0.25ПД	14.2	50	0.38	97	4.8
14	РПП-СКН-40+0.5ПД	19.4	95	0.21	109	28.0
15	РПП-СКН-40+0.75ПД	18.5	170	0.02	122	33.6
16	РПП-СКН-40+1.0ПД	18.1	195	-	133	42.8
17	РПП-СКН-40+1.5ПД	15.7	95	-	139	55.7
18	РПП-СКН-40+2.0ПД	10.3	25	-	152	65.3

Исследовали влияние серной вулканизации на изменение физико-механических свойств динамически вулканизованных эластопластов на основе РПП и СКН различных марок. Из полученных данных следует, что в отличие ПД серная вулканизация в определенной степени способствует постоянному улучшению свойств вулканизатов.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что с целью улучшения совместимости полярного СКН с неполярным РПП в качестве компатибилизатора использовали привитой сополимер полипропилена с метакриловой кислотой (ППМАК). Свойства резины в полимерных смесях на основе РПП+СКН проявляются в композициях, содержащих не менее 30-40%масс.СКН. Чем больше концентрация нитрильных групп в СКН, тем при более высокой предельной концентрации эластомера достигаются эластопластические свойства в композиции РПП+СКН.

Для получения динамически вулканизованных эластопластов последние подвергали сшиванию с использованием пероксидной и серной вулканизации. В отличие от серной вулканизации пероксидная способствует существенному снижению ПТР эластопластов.

Литература:

1. Кравченко Т.П., Ермаков С.Н., Кербер М.Л. и др. Научно-технические проблемы получения композиционных материалов на основе конструкционных термопластов. Пластические массы, 2010, №10, с.32-37.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Принципы создания и переработки композиционных материалов дисперсной структуры. Пластические массы, 2005, №1, с.11-16.
3. Заикин А. Е., Бобров Г. Б. Морфология смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука перекисной вулканизации. Химия, технология и использование полимеров, 2013, №2, с.122-125.
4. Кахраманов Н.Т., Гусейнова З.Н., Осипчик В.С. Влияние технологических параметров литья под давлением на физико-механические свойства динамических эластопластов на основе полиолефинов и бутадиен-нитрильного каучука. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019, №1, с.14-20.
5. Кахраманлы Ю.Н. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе /Баку:Элм, 2013,152с.

DYNAMICALLY VOLCANIZED ELASTOPLASTS BASED ON RANDOM POLYPROPYLENE AND BUTADIENE-NITRIL RUBBER

Guliev A.J., Kakhramanov N.T.

Institute of Polymer Materials of Azerbaijan National Academy of Sciences
AZ5004, Sumgayit city, S. Vurgun street 124

e-mail: najaf1946@rambler.ru

Abstract. The basic physicomachanical properties of dynamically vulcanized elastoplasts based on random polypropylene and nitrile butadiene rubber are considered. Dicumyl peroxide and sulfur were used as the curing agent. It is shown that the higher the concentration of nitrile groups in nitrile butadiene rubber, the higher the limiting concentration of the elastomer rubber-like properties begin to appear in elastoplasts. In order to improve the compatibility of the components of the mixture, a graft copolymer of polypropylene with methacrylic acid was used as a compatibilizer. Unlike sulfuric vulcanization, peroxide contributes to a significant deterioration in the melt flow rate of elastoplasts. In the samples containing nitrile butadiene-rubber SKN-18 and SKN-26, the concentration of PPMAA in the mixture was 5 wt. %, and in samples containing SKN-40 the concentration of PPMAA was 7 wt. %. An increase in the concentration of PPMAA in the polymer mixture RPP + SKN-40 is interpreted as follows: with an increase in the concentration of nitrile groups in SKN and, accordingly, the polarity of the elastomer, a comparatively greater amount of compatibilizer is required to maintain their technological compatibility with RPP.

Keywords: dynamic elastoplasts, vulcanization, ultimate tensile stress, heat resistance, gel fraction, random polypropylene.

КЕРМЕТЫ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ЖИДКОСОЛЕВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Лаптев И.Н., Иванов А.В., Савушкина С.В.

Государственный научный центр Российской Федерации – федеральное государственное унитарное предприятие «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша»

125438 Москва, ул. Онежская 8

e-mail: trynano@gmail.com

Аннотация. Перспективы жидкосолевых энергоустановок связаны с тем, что для реактора не надо изготавливать и перерабатывать тепловыделяющие элементы и топливные сборки. Однако, взаимодействие конструктивных элементов с расплавами агрессивных солей требует разработки новых материалов, обладающими в этих условиях коррозионной стойкостью и жаропрочностью.

Ключевые слова: жидкосолевые энергетические установки, керметы, искровое плазменное спекание

Целью работы является разработка керметных материалов на основе никель-алюминиевого сплава с оксидом алюминия. Образцы были получены путём механического смешения порошков никель-алюминия и оксида алюминия в планетарной мельнице и спеканием электронным плазменным методом.

На рисунке 1 представлена микроструктура образцов керметов с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$.

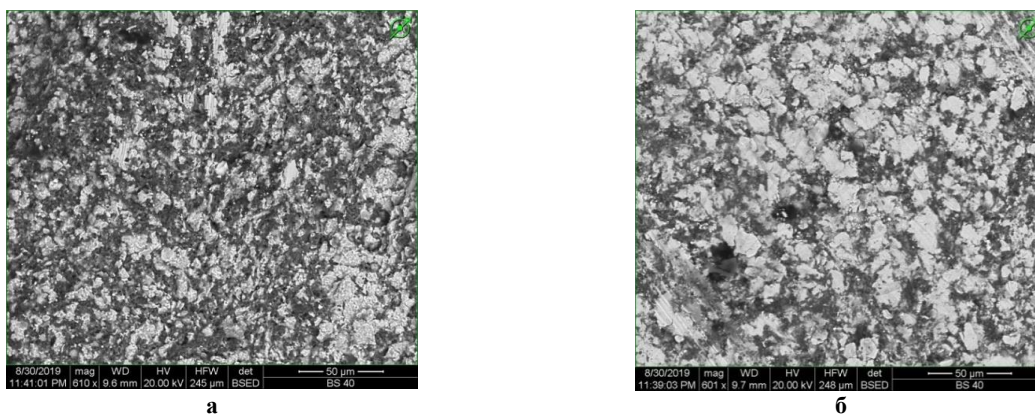


Рисунок 1 – Микроструктура образцов керметов с различным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$: (а) 0,4 (б) 2,7

Исследована зависимость прочности образцов керметов в зависимости от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ и температуры испытаний (рисунок 2).

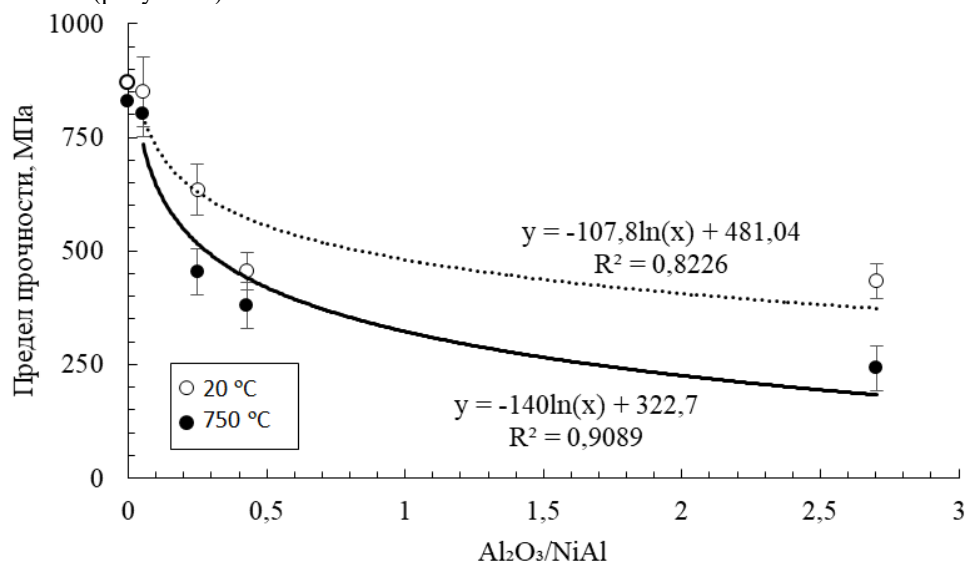


Рисунок 2 – Изменение прочности керметов в зависимости от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ при различной температуре

Установлено, что с увеличением соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ в кермете снижается его прочность.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-03-00350.

Литература:

1. Ганжур О. Жидкосольевой реактор на ГХК планируют запустить к 2031 году. // Страна РОСАТОМ. 12 мая. 2020. [Электронный ресурс] <http://strana-rosatom.ru/2020/05/12/жидкосольевой-реактор-в-разрезе/> (дата обращения 13.06.2020)

2. Elsheikh B.M. Safety assessment of molten salt reactors in comparison with light water reactors// journal of radiation research and applied sciences, 6, 2013, p. 63-70.

3. V. V. Ignatiev, M. V. Kormilitsyn, A. A. Lizin, A. V. Zagnitko, S. A. Konakov, A. V. Merzlyakov, S. V. Tomilin, A. A. Khokhryakov, A. G. Osipenko. "Key Experimental Results of the PYROSMANI Project"// Procedia Chemistry 21 A, 417–424.

4. Mironov V.V., Agureev L.E., Eremeeva Z.V., Kostikov V.I. Effect of small additions of alumina nanoparticles on the strength characteristics of an aluminum material// Doklady Physical Chemistry. 2018. T. 481. № 2. P. 110-113.

5. Agureev L.E., Kostikov V.I., Rizakhanov R.N., Eremeeva Zh.V., Barmin A.A., Savushkina S.V., Ashmarin A.A., Ivanov B.S., Rudshstein R.I. Aluminum powder composites reinforced by oxide nanoparticles used as microadditives// International Journal of Nanomechanics Science and Technology. 2014. T. 5. № 3. P. 201-211.

CERMETS FOR PERSPECTIVE LIQUID SALT POWER INSTALLATIONS

Agureev L.E., Ivanov B.S., Laptev I.N., Ivanov A.V., Savushkina S.V.

State Scientific Center of the Russian Federation - Federal State Unitary Enterprise Keldysh Research Center

125438 Moscow, st. Onezhskaya 8

e-mail: trynano@gmail.com

Abstract. The prospects for liquid-salt power plants are related to the fact that the reactor does not need to manufacture and process fuel elements and fuel assemblies. However, the interaction of structural elements with melts of aggressive salts requires the development of new materials with corrosion resistance and heat resistance under these conditions.

Keywords: molten salt power plants, cermets, spark plasma sintering

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 19-03-00350.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЧИСТОГО УГЛЕРОДА В ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ

Жуков О.П., Филиппова В.П., Дьяконов Д.Л., Пименов Е.В., Неумоин К.В., Басов С.В.
ГНЦ РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени
И.П.Бардина»

*Россия, 105005, Москва, ул.Радио, д.23/9, стр.2
e-mail: zhukov.op@yandex.ru*

Аннотация. Исследованы фазы чистого углерода, сформировавшиеся в образцах порошковой стали, легированной сажей, после механоактивации, используя электронную просвечивающую микроскопию и спектроскопию потерь энергии Оже-электронов. Предложен теоретический подход, учитывающий глубину выхода анализируемого сигнала, основанный на моделировании функций радиального распределения атомов в кристаллической решетке в зависимости от ее размерности (объемная, поверхностная или линейная), который позволил расшифровать экспериментальные результаты и идентифицировать нанокристаллическую фазу чистого углерода как структуру сходную с природным алмазом.

Ключевые слова: порошковая сталь, углерод, кристаллическая структура, электронная просвечивающая микроскопия, спектроскопия потерь энергии электронов

При совершенствовании технологии создания порошковых ножевых сталей стараются, чтобы карбидов в объеме материала было как можно больше, но чтобы они были как можно меньше по размеру и распределены равномерно. Количество и тип карбидной фазы напрямую зависят от содержания углерода, количества и типа легирующих элементов. Роль углерода двойная: он придает жесткость стальной матрице и, вместе с железом и другими элементами, образует карбиды. Сверх некоторого предела концентрации, карбиды ухудшают механические характеристики. С другой стороны, чрезмерное увеличение количества карбидообразующих легирующих элементов, приводит к охрупчиванию мартенситной матрицы стали. Таким образом, для традиционных технологий и марок ножевой стали существует некоторый предельный уровень возможности повышения механических и технологических свойств за счет оптимального легирования и содержанием углерода [1].

Одной из перспективных технологий производства мелкодисперсных нанокристаллических порошковых материалов из сплавов и сталей является метод механоактивации, который позволяет контролировать одновременно и дисперсность структуры материала (вплоть до нанокристаллических размеров), и точность концентрации структурных компонентов. Принципом формирования упрочненной матричной структуры методом механоактивации является создание энергонапряженного состояния порошкового материала в условиях сверх высокого давления. Последнее достигается, в частности, обработкой материалов в энергонапряженных мельницах различных конструкций, которые позволяют механическое воздействие совмещать с другими видами обработки, включая изменение состава атмосферы (насыщение азотом, например), криогенную обработку, ультразвуковое воздействие и другое, что может изменять не только структуру, но и свойства отдельных молекул, образующих кристаллы [2].

В настоящей работе, используя методы электронной микроскопии и спектроскопии, исследовали структуру порошковой стали, производимой по технологии механоактивации с применением планетарной мельницы, описанной в [2]. Эксперименты по исследованию фазового состава и микроструктуры проводились на образцах из порошка ферритно-мартенситной стали марки 12X13M2БФР (Fe-0,12C-13Cr-2Mo-0,5Nb-1V, % массы), легированного углеродом (сажей, 1% массы). Предполагается, что вводимый углерод при данной технологии производства частично переходит в карбидную фазу, а частично находится в нанодисперсном свободном состоянии.

Микроструктура исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-200CX, при ускоряющем напряжении 160 кВ.

Согласно полученным данным, матрица исследованных образцов стали состоит из феррита, с типичным размером зёрен около 0,5 мкм (с большим разбросом), и аустенита (в существенно меньшем относительно феррита количестве). Также, согласно полученным дифракционным картинам, в незначительном количестве присутствует цементит. В малом количестве имеются участки, которые дают дифракционные картины с течениями (рисунок 1, а), характерные для аллотропных форм углерода (алмаза, карбина и т.п.). Как показали проведенные исследования, углеродная фаза распределена по образцам неравномерно. Встречаются протяжённые области, где она не фиксируется, и области, где типичные дифракционные картины попадают относительно часто (количество таких мест незначительно, так что объёмная доля фазы чистого углерода мала - около 1%).

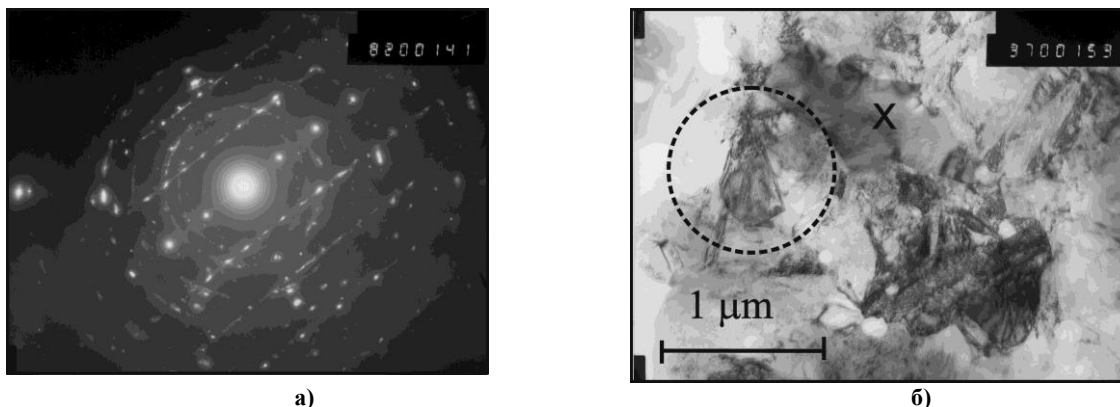


Рисунок 1 – (а) Микроэлектроннограмма образца стали Fe-0,12C-13Cr-2Mo-0,5Nb-1V (% массы), легированной сажей (1% массы), после механоактивации, на которой наблюдаются рефлексы с тяжами, характерными для аллотропных форм углерода (алмаза, карбина и т.п.); (б) Электронно-микроскопическое светлоскопическое изображение микроструктуры образца стали Fe-0,12C-13Cr-2Mo-0,5Nb-1V (% массы), легированной сажей (1% массы), после механоактивации: алмазная частица с характерной формой октаэдра (обведено окружностью) и бесформенная частица (отмечено крестом X)

На рисунке 1 (б) представлены электронно-микроскопические изображения характерных участков матрицы исследованных образцов стали, содержащих частицы углеродной фазы. Размеры частиц углеродной фазы - около $0,5 \pm 1$ мкм. В светлоскопическом изображении матрицы образца (рисунок 1б) отчетливо наблюдается присутствие свободной углеродной фазы в виде алмазной частицы с характерной формой октаэдра (обведено окружностью) и большая частица сверху, ближе к середине, обозначенная как "X".

Более детальная идентификация углеродных фаз проводилась методом спектроскопии потерь энергии Оже-электронов (AEELFS: Auger-electron energy loss fine structure spectroscopy), являющимся разновидностью метода спектроскопии потерь энергии электронов (EELFS), описанного в [3]. Классические методы структурных исследований, такие как рентгеновская дифрактометрия и электронная микроскопия, работают с объектами крупнее 100 нм. Для изучения атомной структуры нано-размерных фаз, каковыми представлен углерод в стали после экстремального воздействия, требуется особый подход, связанный с их дисперсностью в одном или нескольких направлениях. Суть метода AEELFS заключается в следующем. При облучении исследуемой поверхности потоком первичных электронов с энергиями в несколько кэВ наблюдается эмиссия Оже-электронов и поток упруго рассеянных электронов [4]. Сечение фото-ионизации при электронном ударе мало, и Оже-эффект наблюдается, когда энергия первичных электронов более, чем в 4 раз превышает энергию связи электронов в атомах. Проходя через исследуемую поверхность, Оже-электроны сталкиваются с атомами, окружающими центр эмиссии, и рассеиваются. Наложение процессов эмиссии Оже-электронов на их упругое рассеяние на ближайшем атомном окружении приводит к интерференции, что отражается на электронном спектре в виде протяженной тонкой структуры со стороны низких энергий вблизи характеристических спектральных линий Оже-электронов (AEELFS). Используя стандартный гармонический анализ, основанный на Фурье-преобразовании, исходные экспериментальные спектры, представляющие собой зависимость количества регистрируемых электронов от их энергии, реконструируют в функции радиального распределения атомов (ФРП), описывающие зависимость между координационным числом (количеством атомов, расположенных на одинаковом расстоянии от центра эмиссии, в пересчете на единицу поверхности), и радиусом координационной сферы.

Аналогично AEELFS, происходит интерференция первичных и вторичных упруго рассеянных электронов, которые рассеиваются на ближайшем атомном окружении, что проявляется на электронном спектре в виде осцилляций со стороны меньших энергий возле линии упруго рассеянных первичных электронов (EELFS). Особенностью метода AEELFS является небольшая глубина выхода Оже-электронов, сравнимая с размером в несколько атомов. Последнее дает преимущество при изучении тонких пленок, по сравнению с EELFS и большинством других структурных методов (рентгеновской и нейтронной дифрактометрией), но позволяет также идентифицировать и объемные модификации, сохраняя достаточно высокую точность определения межатомных расстояний (ошибка составляет около 0,02 нм, [3]). Еще одним преимуществом AEELFS по сравнению с EELFS является то, что в первом случае однозначно определен химический элемент, составляющий анализируемую кристаллическую структуру (по соответствующей характеристической спектральной линии Оже-электронов), а во втором случае, когда рассматриваются упруго рассеянные первичные электроны, получается усредненная информация о распределении атомов в исследуемом объекте, без учета их типа.

Методом AEELFS, описанным выше, исследовалась атомно-кристаллическая модификация углерода в поверхности излома стали Fe-0,12C-13Cr-2Mo-0,5Nb-1V (% массы), легированной сажей (1% массы), полученного расколом цилиндрического образца (таблетки диаметром 12 мм, толщиной 4 мм) при ударе в жидком азоте. Исследования проводили на электронном спектрометре ESCALAB MK2 английской фирмы VG.

Образцы исследовали при вакууме порядка 2×10^{-9} Па. Перед этим поверхность изломов образцов подвергали интенсивному травлению ионами аргона в подготовительной вакуумной камере спектрометра при давлении аргона 1×10^{-5} Па, токе ионного пучка порядка 100 мкА в течение 10 минут. Такая подготовка проб исключала влияние случайных загрязнений на результаты анализа.

На рисунке 2, результаты экспериментального исследования, полученные методом AEELFS от характеристической спектральной Оже-линии углерода (270 эВ), представлены в виде ФРП (жирная кривая); пунктирными линиями отмечены рассчитанные значения радиусов координационных сфер для кристаллической решетки природного алмаза, изображенной на рисунке 3 (а).

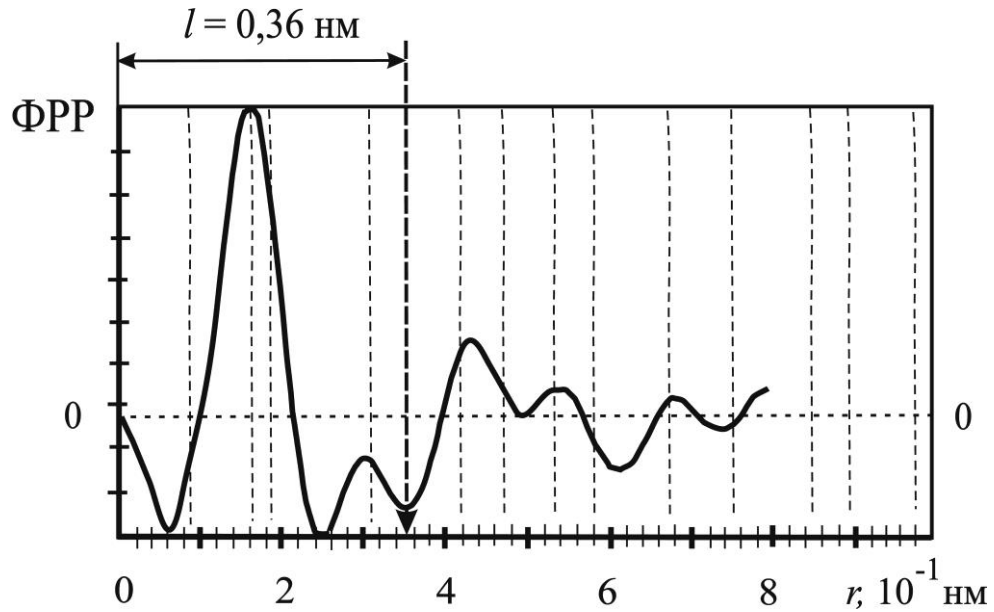


Рисунок 2 – Экспериментальная ФРП для атомов углерода, полученная методом AEELFS от поверхности излома стали Fe-0,12C-13Cr-2Mo-0,5Nb-1V (% массы), легированной сажей (1% массы), после механоактивации

Математически смоделированная ФРП кристаллической решетки предполагаемого типа рассматривается как величина $N(r)$ пропорциональная количеству атомов N_r , располагающихся на расстоянии r от центрального атома, в расчете на единицу площади сферы радиусом r : $N(r) = N_r / 4\pi r^2$. Атомы, расположенные на одинаковом расстоянии от центра, лежат на поверхности так называемой «координационной сферы», схематически представленной на рисунке 4. Минимальный радиус имеет первая координационная сфера, затем идет вторая и т.д. Радиус координационной сферы r и количество атомов N_r , расположенных на расстоянии r от атома, выбранного в качестве центрального, рассчитывается исходя из типа кристаллической структуры.

Межатомные расстояния r , как показано в работе [5], могут быть выражены через длины a , b , c базисных векторов ($a \neq b \neq c$) и углы между ними ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$), следующим образом:

$$r = \left[a^2 k^2 + b^2 l^2 + c^2 m^2 + 2abkl \cdot \cos \alpha + 2bclm \cdot \cos \beta + 2akcm \cdot \cos \gamma \right]^{1/2};$$

$$k, l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (1)$$

Кубическая решетка природного алмаза (рис. 3, а), может быть описана следующими двумя наборами межатомных расстояний:

$$r_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} a \left[\left(k + \frac{1}{4} \right)^2 + \left(l + \frac{1}{4} \right)^2 + \left(m + \frac{1}{4} \right)^2 + \left(k + \frac{1}{4} \right) \left(l + \frac{1}{4} \right) + \left(k + \frac{1}{4} \right) \left(m + \frac{1}{4} \right) + \left(l + \frac{1}{4} \right) \left(m + \frac{1}{4} \right) \right]^{1/2}$$

$$r_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} a \left[k^2 + l^2 + m^2 + kl + km + lm \right]^{1/2};$$

$$k, l, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2),$$

Атомно-кристаллические структуры аллотропного (чистого) углерода можно условно разделить на три типа: объемные (алмаз, графит, фуллерены, углеродные нанотрубки и некоторые другие), двумерные (графен, графан) и одномерные (карбин).

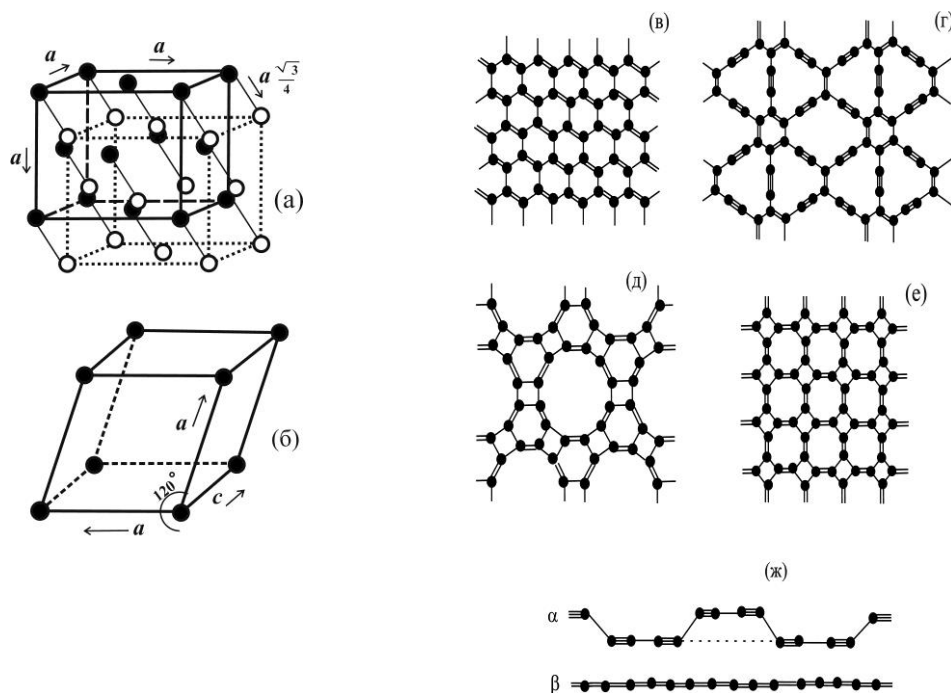


Рисунок 3 – (а) Кристаллическая структура природного алмаза: сложная кубическая решетка, основанная на двух решетках ГЦК, смещенных друг относительно друга в направлении центральной диагонали на расстояние $a\sqrt{3}/4$; (б) - Гексагональная модификация алмаза, такая же решетка у карбайна, или технического угля (но с другой величиной периода a); (в, г, д, е) - Атомная структура графена; (ж) - Структура двух модификаций карбина, составленных параллельными и зигзагообразными цепочками, соединенными различными типами ковалентных связей (α - одинарными и тройными связями; β - только двойными связями)

Следует отметить, что для плоских (двумерных) структур теоретическое построение ФРП обладает своей спецификой, связанной с тем, что атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от центрального, располагаются не на поверхности координационной сферы, где плотность атомов обратно пропорциональна радиусу сферы, $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$, как показано на рисунке 4, а на поверхности цилиндра, высота которого (h) совпадает с толщиной исследуемой двумерной структуры. Поскольку площадь поверхности цилиндра S (выделенная на рисунке 4 темно-серым цветом) линейно зависит от его радиуса ($S=2\pi r \cdot h$), то плотность атомов для двумерной структуры будет обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi rh$.

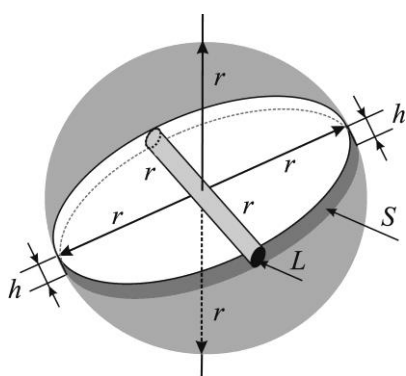


Рисунок 4 – Зависимость плотности атомов $N(r)$ от координационного числа N_r и радиуса координационной сферы, r : $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$ для трехмерных (объемных) структур; $N(r) \sim N_r/2\pi rh$ для двумерных (эпитаксиальных) структур ($S=2\pi rh$); $N(r) \sim N_r/L$ для одномерных структур (L – площадь поперечного сечения одномерной, линейной, структуры)

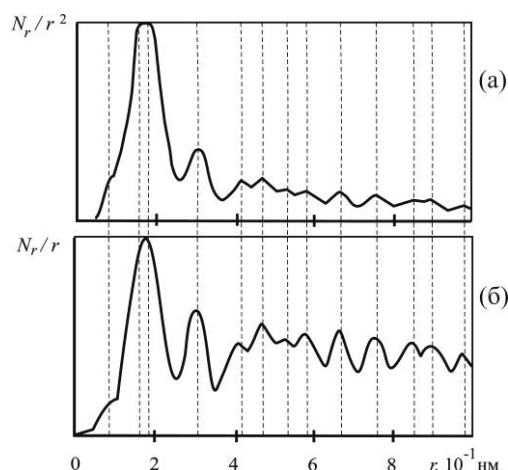


Рисунок 5 – Теоретические ФРП, рассчитанные для объемных (а) и плоских (б) структур и кристаллических параметров ГЦК модификации природного алмаза по параметрам из [6], представленной на рис.3(а)

Когда глубина выхода спектрального сигнала – не велика, как в методе AEELFS, то имеет место предыдущая ситуация: атомы располагаются не на сфере, а на поверхности цилиндра, высота которого в данном случае совпадает с глубиной выхода анализируемого сигнала (l). При этом, количество атомов на единицу площади также должно быть обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi rl$. При этом, для больших радиусов, $r \geq l$, будет обратная линейная зависимость: $N(r) \sim N_r/2\pi rl$, а для малых, $r < l$, будет обратная квадратичная зависимость: $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$. Иными словами на ФРП должен наблюдаться перегиб в точке совпадения межатомного расстояния r с глубиной выхода спектрального сигнала l .

Заметим, при теоретическом построении ФРП для одномерных (линейных) структур, к которым, например, относится карбин, количество атомов на единицу площади вообще не должно зависеть от r . Последнее проиллюстрировано на рисунке 4, где выделенная черным площадь эллипса L равна площади поперечного сечения линейной структуры: $N(r) \sim N_r/L$. На рисунке 5 представлены теоретические ФРП для решетки природного алмаза, изображенной на рисунке 3 (а), рассчитанные с учетом размерности структуры по схеме на рисунке 4 и кристаллических параметров из [6], которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными методом AEELFS. А именно, сопоставляя экспериментальные ФРП, рисунок 2, с рассчитанными, рисунок 5(а), где $N(r) \sim 1/r^2$, и Рис.5(б), где $N(r) \sim 1/r$, можно заметить, что форма экспериментальной кривой ФРП совпадает с участками кривых на рисунок 5: (а) – кривой $N(r) \sim 1/r^2$ (для $r < l$) и (б) – $N(r) \sim 1/r$ (для $r > l$). Таким образом, из сравнения рисунки 2 и 5 следует, что наблюдаемая фаза чистого углерода имеет структуру природного алмаза. Кроме того, глубина выхода анализируемого сигнала AEELFS, согласно рисунка 2 и показанной выше схеме на рисунке 4, равна величине порядка $l \approx 0,35-0,36$ нм, что, согласно [6], соответствует приблизительно утроенной длине ковалентной связи между атомами в кристаллических структурах чистого углерода (C–C). То есть, получается, что глубина выхода анализируемого сигнала AEELFS в данном случае составляет три атомных слоя (рисунок 2).

Обнаружение в исследуемых образцах частиц алмаза, который, как известно, обладает наибольшей твердостью по сравнению с всеми известными карбидами, дает основание полагать, что использование метода механоактивации открывает перспективы перехода на новый, более высокий, уровень свойств порошковых сталей для производства клинков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 19-08-00959).

Литература:

1. Verhoeven J. D. Steel Metallurgy for Non-Metallurgists. – NEW-YORK: ASM International, 2007, 220 p.
2. Новожинов В. И., Поляков П. В., Гильманшина Т. Р., Баранов В. Н., Юшкова О. В., Семушева А. Ю., Лыткина С. И., Худоногов С. А., Степанова Т. Н. Механоактивация оксидных и слоистых материалов. – КРАСНОЯРСК: Сиб. федер. ун-т, 2015. – 164 с.
3. Kovalev A.I., Mishina V.P. (Filippova V.P.), Stsherbedinsky G.V., Wainstein D.L. EELFS method for investigation of equilibrium segregations on surfaces in steel and alloys. Vacuum. 1990. V. 41. #7-9. P. 1794- 1795.
4. Сих М.П., Бригс Д. Количественная Оже-электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. (В кн.: Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. – М.: МИР. 1987), с. 203-244.
5. Филиппова В.П., Кунавин С.А., Пугачев М.С. Расчет параметров потенциала Леннарда-Джонса для одноименных пар атомов по данным о свойствах твердых веществ. Материаловедение. 2014. №6. С. 3-6.
6. Эмсли Дж. Элементы. – М.: МИР, 1993, 256 стр.

STRUCTURE INVESTIGATION OF NANOSCALE PARTICLES OF PURE CARBON IN POWDER STEEL

Zhukov O.P., Filippova V.P., D'iakonov D.L., Pimenov E.V., Neumoin K.V., Basov S.V.
I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy,
23/9-2 Radio str., 105005 Moscow, Russia
e-mail: zhukov.op@yandex.ru

Abstract. Investigated pure carbon phases formed in the powder specimens of a soot-alloyed steel prepared by the mechanical activation method, using transmission electron microscopy (TEM) and Auger-electron energy losses fine structure spectroscopy (AEELFS). Proposed theoretical approach considering the escape depth of the analyzed signal of AEELFS for simulating the radial distribution functions of atoms in the crystal lattice has enabled to identify a nano-scale crystal phase of the pure carbon as a structure similar to the diamond. Presence of the nano scale diamond particles will make it possible to improve the service properties of a powder steel for blades production.

Key words: powder steel, carbon, crystal structure, electron transmission microscopy, electron energy losses spectroscopy

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ СВЕРХПРОВОДНИК-ФЕРРОМАГНЕТИК ДЛЯ СВЕРХПРОВОДНИКОВОЙ СПИНТРОНИКИ^{1,2}Сидоренко А.С., ^{1,2}Морарь Р.А., ¹Боян В.И., ¹Препелица А.А., ¹Антропов Е.И.,²Савва Ю.Б., ^{3,4}Федотов А.Ю., ^{3,4}Северюхина О.Ю., ^{3,4}Вахрушев А.В.¹Институт Электронной Инженерии и Нанотехнологий имени Д. Гицу.

Молдова, МД-2028, г. Кишинев, ул. Академическая, 3/3

²Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева

Россия, 302026, г. Орел, ул. Комсомольская, 95

³Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН

Россия, 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

⁴Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова

Россия, 426069, г. Ижевск, ул. Студенческая, 7

e-mail:anatoli.sidorenko@kit.edu

Аннотация. Работа посвящена моделированию процессов формирования многослойных наноструктур и их вакуумному напылению. Изготовлен функциональный элемент спинтроники - сверхпроводящий спиновый вентиль, выполненный в виде джозефсоновского контакта со слабой связью из магнитного метаматериала - периодической многослойной структуры, состоящей из ферромагнитных нанослоев кобальта, разделенных пленками ниобия. Моделирование процесса вакуумного осаждения для изготовления этих наноструктур проводилось методами молекулярной динамики. Многослойные наноструктуры изготовлены методом магнетронного распыления на (111) кремниевых подложках при температуре 300К. Прототипы сверхпроводящего спинного вентиля изготовлены из многослойных наноструктур методом острофокусного реактивного ионного травления.

Ключевые слова: функциональные наноструктуры, метаматериалы, спинтроника

Многослойные наноструктуры сверхпроводник / ферромагнетик служат базовым элементом квантовой электроники – спинтроники, использующей транспорт спина электронов. В отличие от обычной полупроводниковой электроники, сверхпроводящая спинтроника потребляет на несколько порядков меньше энергии и обладает более высоким быстродействием – терагерцового диапазона частот [1,2].

Моделирование наноструктур сверхпроводник (ниобий) - ферромагнетик (кобальт) осуществлялось методом молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала модифицированного метода погруженного атома [3]. Установлен оптимальный диапазон температур подложки для магнетронного напыления нанослоев и скоростей осаждения материалов, обеспечивающих в результате резкую границу раздела слоев. Оценивались такие параметры технологии напыления, как интенсивность осаждения, плотность потока напыления, температура ростовой подложки. Температура регулировалась при помощи термостата Нозе – Гувера в диапазоне 300-800 К. Для соответствия результатов моделирования и экспериментальных данных и формирования нанопленок требуемой толщины (кобальта 1,5 и 2,5 нм, ниобия – 8 нм) на подложку на первой стадии моделирования осаждалось 18 тыс. атомов кобальта, на второй – 70 тыс. атомов ниобия, и на третьем этапе напылялись 30 тыс. атомов кобальта. В результате были сформированы три однокомпонентные нанопленки толщиной 1,5 нм, 8,0 нм и 2,5 нм. Изображение многослойного образца, полученного в результате математического моделирования, проиллюстрировано на рисунке 1. В результате проведенных исследований были получены структура метаматериала ниобий/кобальт (рисунок 1) и горизонтальный профиль поверхности (рисунок 2) а также распределение элементов внутри контактных областей, как показано на рисунке 3.

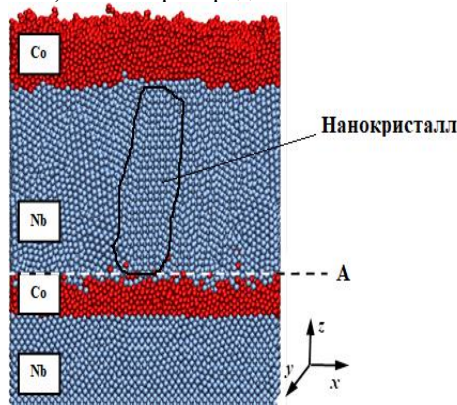


Рисунок 1 – Многослойная гетероструктура ниобий/кобальт, полученная моделированием при температуре подложки 300 К

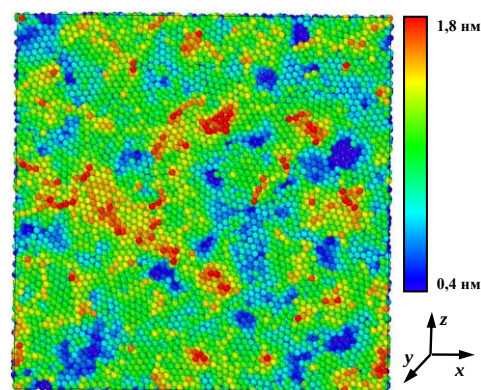


Рисунок 2 – Горизонтальный профиль поверхности нанопленки кобальта, полученный при температуре подложки 300 К

Установлено, что чередующиеся слои сформированного нанокompозита имеют разную структуру. Продemonстрировано распределение атомарной структуры в горизонтальных сечениях образца. Показано, что изменение потока осаждения и размера ячейки моделирования не приводит к изменению состава нанопленок и их контактных областей.

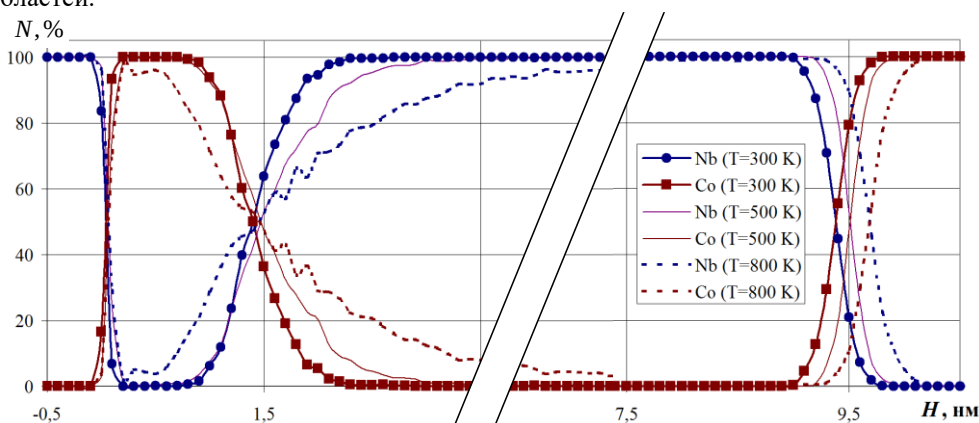


Рисунок 3 – Относительный послойный состав нанокompозита Nb/Co

Увеличение скорости напыления выше критического значения обуславливает коагуляцию осаждаемых атомов в области конденсации и влияет на структуру и состав слоев, особенно при продолжительном напылении на последних слоях наноструктуры.

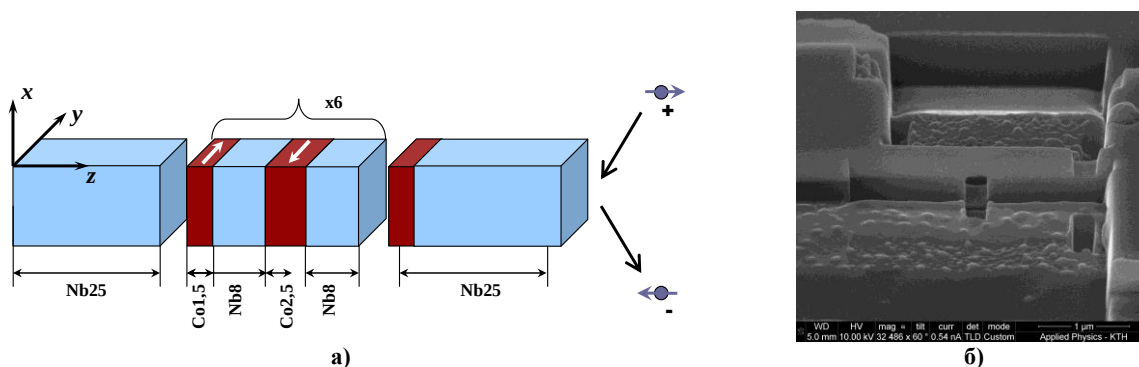


Рисунок 4– а) Структурная схема многослойного композита кобальт/ниобий - спинового вентиля; б) СЭМ-фото изготовленного спинового вентиля (Сканирующая Электронная Микроскопия)

Смоделированные многослойные наноструктуры ниобий/кобальт были изготовлены магнетронным распылением в едином цикле осаждения – модифицированная вакуумная система LEYBOLD-Z400 позволяет переключаться между несколькими мишенями без разгерметизации камеры. Были использованы 3 мишени: ниобиевая (99,95%) для формирования толстых S-слоев (генераторов Куперовских пар, толщиной 25 нм, большей чем длина когерентности у ниобия) и тонких (8 нм) межслойных прокладок между F-слоями магнитного S/F метаматериала; мишень из кобальта (99,95%) для осаждения F-слоев и мишень из чистого кремния (99,999%) для нанесения буферных слоев на кремниевой подложке и защитных слоев аморфного кремния поверх напыленной многослойной наноструктуры, предотвращающих окисление приготовленных образцов. Образцы выращиваются на коммерческих (1 1 1) кремниевых пластинах. Перед осаждением все мишени предварительно очищались с помощью Ar^+ плазменного травления в течение 3 минут перед началом цикла осаждения и дополнительно в течение 1 минуты после переключения мишеней. Осаждение слоев проводилось при оптимизированной температуре подложки ($T_p = 300 \text{ K}$) на охлаждаемом водой держателе подложки. Толщины пленок определяются использованием калиброванных скоростей осаждения: 3,5 нм / сек для ниобия и 0,1 нм / сек для пленок кобальта. Для каждого набора слоев одновременно готовились три идентичных образца, часть которых использовалась для калибровки скоростей ионного травления пленок во время дальнейшей обработки. Из приготовленных многослойных структур сформированы микромостки (контакты Джозефсона) с использованием оптической фотолитографии, с последующим реактивным ионным травлением функционального элемента – спинового вентиля. Изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) приготовленного и исследованного образца спинового вентиля, показано на рисунке 4б (снимок спинового вентиля, приготовленного ионным травлением многослойной структуры ниобий-кобальт с помощью фокусированного ионного пучка).

Работа выполнена в рамках проекта WIDESPREAD-05-2017-Twinning "SPINTECH" grant agreement Nr. 810144, и проекта РНФ № 20-62-47009 «Физические и инженерные основы вычислителей на фон Неймановской архитектуры на базе сверхпроводниковой спинтроники».

Литература:

1. A. Sidorenko (Editor), *Functional Nanostructures and Metamaterials for Superconducting Spintronics*. Springer, 2018, 279 pages. ISBN 978-3-319-90481-8 <https://www.springer.com/gp/book/9783319904801>
2. Soloviev, N. V Klenov, S. V Bakurskiy, M.Y. Kupriyanov, A.L. Gudkov, A.S. Sidorenko. Beyond Moore's technologies: Operation principles of a superconductor alternative // *Beilstein J. Nanotechnol.* 8 (2017) 2689–2710. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.269>.
3. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю., Савва Ю.Б., Сидоренко А.С. Моделирование процессов формирования сверхпроводящего спинового вентиля на основе многослойной наноструктуры «сверхпроводник-ферромагнетик» // *Химическая физика и мезоскопия*. 2019, **21** (3), 362-374. DOI: 10.15350/17270529.2019.3.38

FUNCTIONAL NANOSTRUCTURES AND METAMATERIALS SUPERCONDUCTOR-FERROMAGNET FOR SUPERCONDUCTING SPINTRONICS

^{1,2}Sidorenko A.S., ^{1,2}Morari R.A., ¹Boian V.I., ¹Prepelitsa A.A., ¹Antropov E.I.,

²Savva Yu.B., ^{3,4}Fedotov A.Yu., ^{3,4}Sevryukhina O.Yu., ^{3,4}Vakhrushev A.V.

¹ Ghitu Institute of Electronic Engineering and Nanotechnologies.
Academiei str., 3/3, MD-2028, Chisinau, Republic of Moldova

²Orel State University named after I.S. Turgenev
Komsomolskaya st. 95, 302026, Orel, Russia

³Udmurt Federal Research Center, Ural Division, Russian Academy of Sciences
Baramzinoy 34, Izhevsk 426067, Russia

⁴Department of Nanotechnology and Microsystems, Kalashnikov Izhevsk State Technical University
Studencheskaya 7, Izhevsk 426069, Russia
e-mail:anatoli.sidorenko@kit.edu

Abstract. The work is devoted to the study of the processes of formation of multilayer nanostructures, their vacuum deposition, and fabrication of a functional element of spintronics - superconducting spin valve, designed as Josephson junction with weak-link in form of magnetic metamaterial - a periodic multilayer structure consisting of ferromagnetic cobalt nanolayers separated by niobium films. Modeling of the vacuum deposition process for fabrication of that nanostructures was carried out using molecular dynamics methods. Multilayer nanostructures are fabricated by magnetron sputtering on (111) silicon substrates at temperature of 300K. The prototypes of the superconducting spin valve are prepared from multilayer nanostructures by the method of sharp focus reactive ion etching (FIB).

Keywords: functional nanostructures, metamaterials, spintronics

токами высокой частоты разогревается исходный материал. Отсек для сбора материала (1) – стальная чаша, подсоединенная через прокладку из вакуумной резины к направляющему рукаву. Откачка воздуха из камеры осуществляется форвакуумным насосом. В качестве выталкивающего газа используется аргон высокой чистоты.

Другой способ быстрой кристаллизации расплава – закалка расплава в жидкости [2]. Установка и схема тигля приведены на рисунке 2.

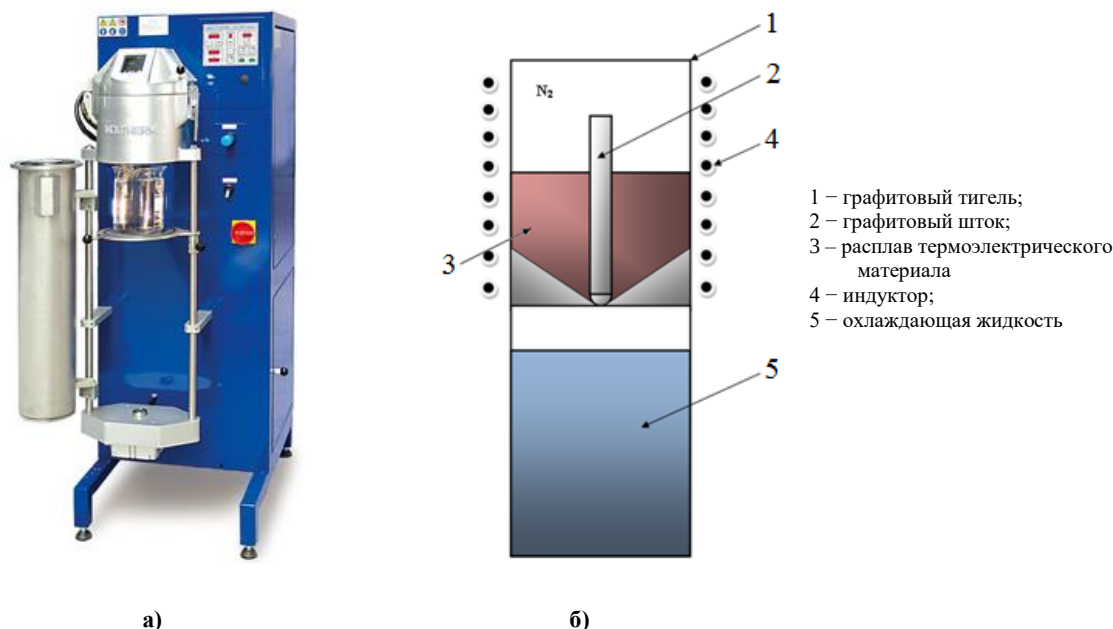


Рисунок 2 –Индукционная литейная установка (а) и схема тигля (б) для кристаллизации расплава в жидкости

Исходные компоненты термоэлектрических материалов в заданном стехиометрическом составе загружаются в графитовый тигель непосредственно перед проведением процесса кристаллизации расплава, а не синтезируются предварительно в кварцевых ампулах, что является одной из отличительных особенностей данного метода. Расплавление загрузки (3) осуществляется за счет высокочастотного индукционного нагрева (4) в атмосфере азота в течение двух минут. После полного расплавления исходных компонентов графитовый шток поднимается, и расплав попадает в бункер с охлаждающей жидкостью (5).

Главное условие быстрого охлаждения – максимальное утончение струи или порции расплава непосредственно перед охлаждением или в момент охлаждения. Расплав поступает в жидкость или на вращающийся диск со скоростью ~ 5 м/с, при этом скорость охлаждения расплава может достигать 10^5 К/с. Изменение скорости кристаллизации расплава осуществляется путем изменения расстояния от выпускного отверстия до поверхности диска или жидкости, охлажденных до разных температур.

Этими двумя методами были получены частицы твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$, которые используются для получения *p*- и *n*-ветвей термоэлектрических устройств. Из этих частиц, измельченных в планетарной мельнице, были приготовлены горячепрессованные и экструдированные образцы. Морфология порошков и поверхности скола образцов и их микроструктура изучены с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Вид частиц и электронно-микроскопическое изображение частиц твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных спиннингованием расплава и закалкой расплава в жидкости, приведены на рисунке 3.

При спиннинговании расплава (рисунок 3 а-и) частицы имеют форму пластин. Размеры пластин зависят от режима спиннингования. Так, при спиннинговании расплава из ампулы с диаметром отверстия 0.8 мм и скорости вращения диска 1200 об/мин формируются ленты шириной ~ 3 мм и длиной до 100 мм (рисунок 3 а). Когда ампула имеет отверстие 0.4 мм, и диск вращается со скоростью 2800 об/мин, получают пластинки площадью меньше 1 мм^2 (рисунок 3 б), еще мельче получают пластинки при скорости вращения диска 5500 об/мин (рисунок 3 в). Все пластины состоят из тонких чешуек, расположенных своей плоской стороной перпендикулярно охлаждаемой поверхности диска, и имеют толщину порядка сотен нанометров и длину несколько микрон (рисунок 3 г-д).

При быстрой кристаллизации расплава в охлаждаемой жидкости размеры гранул зависят от температуры кристаллизации. На рисунке 3 е-з приведены РЭМ изображения гранул, полученных кристаллизацией расплава в жидкий азот (рисунок 3 з), в этанол, охлажденный жидким азотом (рисунок 3 д) и в воду (рисунок 3 е). Температуры кристаллизации 100, 180 и 300 К, соответственно.

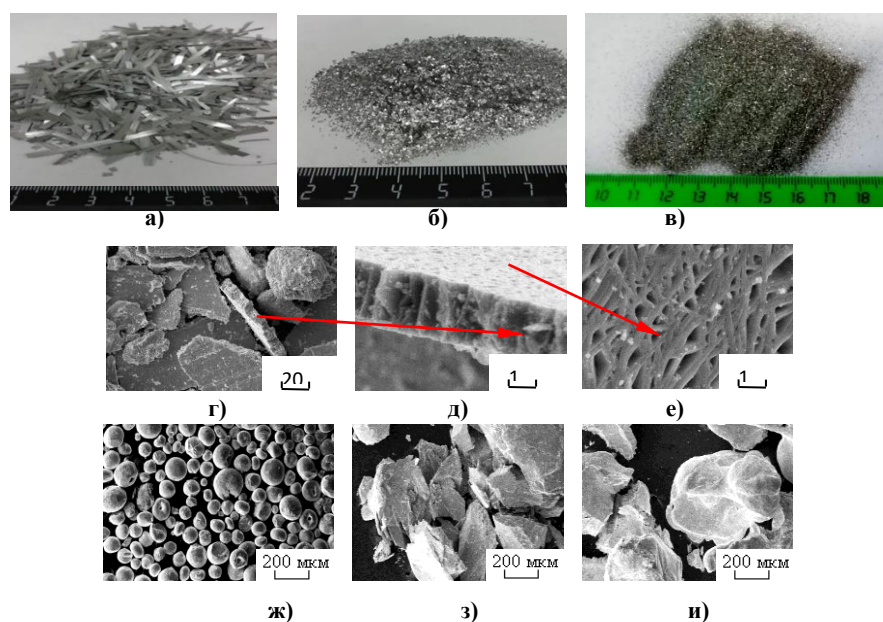


Рисунок 3— Вид частиц (а-в) и РЭМ изображения частиц, полученных спиннингованием расплава (г-е), и гранул, приготовленных кристаллизацией расплава в жидкий азот(ж), в спирт, охлажденный жидким азотом(з) и в воду(и)

Частицы, полученные спиннингованием расплава, сразу использовали для получения образцов горячим прессованием или экструзией. Гранулы, полученные кристаллизацией расплава в жидкость, измельчали в планетарной мельнице, и затем получали горячепрессованные или экструдированные образцы.

РЭМ-изображения сколов образцов и микроструктуры поверхности образцов *p*- и *n*-типа проводимости, полученные на металлографическом оптическом микроскопе после травления шлифов в течение 10 секунд в 50%-ном водном растворе HNO_3 , приведены на рисунке 4.

Горячепрессованные и экструдированные образцы, полученные из гранул, измельченных в планетарной мельнице и из частиц, приготовленных спиннингованием расплава, имели мелкозернистую слоистую структуру, размеры зерен в образцах не превышали нескольких микрон (рисунок 4). Горячепрессованные образцы имели довольно неоднородную микроструктуру (рисунок 4 а, д, в, ж). Структура экструдированных образцов более однородна, и зерна имеют преимущественное направление - параллельно направлению экструзии (рисунок 4 б, е, з, з). Все образцы *p*-типа проводимости содержали небольшое количество второй фазы (эвтектики на основе теллура), которая проявляется в виде светлых включений на микроструктурах, полученных на оптическом микроскопе (рисунок 4 д, е).

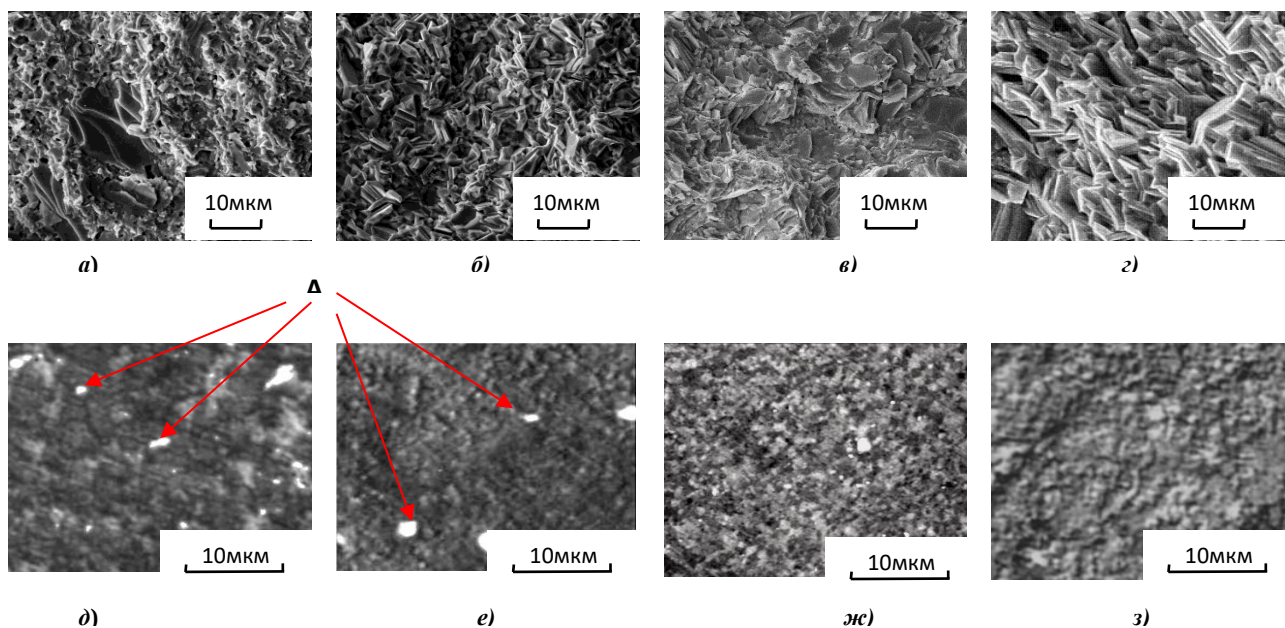


Рисунок 4— РЭМ (а-г) и оптические (д-ж) изображения поверхностей скола горячепрессованных (а, д, в, ж) и экструдированных (б, е, з, з) образцов *p*-(а, б, д, е) и *n*-(в, г, ж, з) типа проводимости из гранул, приготовленных кристаллизацией расплава в воде (а, б, г, д, е, з) и спиннингованием расплава (в, ж). А— эвтектика на основе теллура

В данной работе приводятся результаты измерений механических и термоэлектрических свойств наилучших горячепрессованных и экструдированных образцов p - и n -типа проводимости, полученных из порошков, приготовленных быстрой кристаллизацией расплава [3,4].

Деформацию образцов сжатием проводили при комнатной температуре на установке фирмы «Instron» при скорости нагружения 1 мм/мин. Из зависимостей напряжения от деформации определяли следующие прочностные характеристики: предел прочности, относительную деформацию при разрушении и модуль упругости. Эти зависимости оказались линейными, что говорит об упругой деформации. Рассчитанные значения указанных выше характеристик для образцов p -(1-5) и n -(6-10) типа проводимости приведены в таблице 1. Образцы на основе твердого раствора халькогенидов висмута n -типа проводимости имеют более высокие пределы прочности, чем на основе твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы p -типа проводимости. Установлено, что наибольший предел прочности у материалов, полученных методом экструзии, составляет $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}} = 260$ МПа и $\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}} = 208$ МПа для образцов p - и n -типа проводимости, соответственно.

Таблица 1 –Прочностные характеристики: предел прочности на сжатие ($\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$), предельная деформация ($\epsilon_{\text{в}}$) и модуль упругости ($d\sigma/d\epsilon$), полученные при испытаниях на сжатие при комнатной температуре образцов, p - и n -типа проводимости

№№ образцов	Состав	Получение		$\sigma_{\text{в}}^{\text{сж}}$, МПа	$\epsilon_{\text{в}}$, %	$d\sigma/d\epsilon$, ГПа
		порошка	образца			
1p	25 мол.% Bi ₂ Te ₃	СП	ГП	132	0.90	14.7
2p	25 мол.% Bi ₂ Te ₃ , лег. Pb	СП	Э	133	0.65	20.5
3p	20 мол.% Bi ₂ Te ₃	КЖ	ГП	102	0.65	15.8
4p	20 мол.% Bi ₂ Te ₃	КЖ	Э	208	0.92	22.6
5p	20 мол.% Bi ₂ Te ₃	КЖ	Э	212	0.95	22.3
6n	20 мол.% Bi ₂ Se ₃ , лег. Hg ₂ Cl ₂	СП	ГП	103	0.66	15.5
7n	20 мол.% Bi ₂ Se ₃ , лег. Hg ₂ Cl ₂	СП	Э	240	1.00	24.0
8n	20 мол.% Bi ₂ Se ₃ , лег. CdCl ₂	КЖ	ГП	225	1.00	20.5
9n	8 мол.% Bi ₂ Se ₃ , лег. CdCl ₂	КЖ	Э	260	1.20	24.0
10n	10 мол.% Bi ₂ Se ₃ , лег. C ₆ Br ₆	КЖ	Э	250	1.37	18.0

СП – спиннингование расплава, КЖ – кристаллизация расплава в жидкости, ГП – горячее прессование, Э – экструзия

Результаты измерения термоэлектрических свойств: коэффициент Зеебека (α), удельные электропроводность (σ) и теплопроводность общая (κ) и решеточная ($\kappa_{\text{р}}$) при комнатной температуре образцов, полученных разными методами, приведены в таблице 2. В этой таблице приводятся также значения максимальной термоэлектрической добротности $(ZT)_{\text{max}} = \alpha^2 \sigma T_{\text{max}} / \kappa$, где T_{max} – температура, при которой эти значения достигаются.

Таблица 2– Термоэлектрические свойства: коэффициент Зеебека α , электропроводность σ , коэффициент теплопроводности общей и $\kappa_{\text{р}}$ решеточной и термоэлектрическая добротность $(ZT)_{\text{max}}$ образцов p - и n -типа проводимости, полученных различными методами (номера образцов соответствуют номерам таблицы 1)

№№ образцов	α , мкВ/К	σ , См/см	$\kappa \times 10^3$, Вт/см×К	$\kappa_{\text{р}} \times 10^3$, Вт/см×К	T_{max}	$(ZT)_{\text{max}}$
1p	224	646	9.2	6.2	300	1.05
2p	203	1140	12.9	7.5	300	1.1
3p	195	892	11.7	7.5	325	0.8
4p	233	813	12.3	8.5	350	1.0
5p	221	862	10.8	6.5	370	1.3
6n	-202	570	10.4	7.7	420	0.8
7n	-173	897	13.9	9.4	360	0.7
8n	-147	885	14.0	9.3	520	1.0
9n	-175	1345	15.2	8.4	430	1.1
10n	-227	690	13.0	9.7	350	0.9

Образцы имели максимальную термоэлектрическую добротность при различных температурах в зависимости от концентрации носителей тока, которая зависела от состава твердого раствора и легирующих добавок. Наибольшую величину $(ZT)_{\text{max}}$ получили для материалов p -типа проводимости твердого раствора Bi₂Te₃–Sb₂Te₃ с 25 мол.% Bi₂Te₃ с коэффициентом Зеебека от 195 до 233 мкВ/К при 300 К, и она составила $(ZT)_{\text{max}} \sim 1.0$. Наиболее эффективные материалы n -типа проводимости твердого раствора Bi₂Te₃–Bi₂Se₃, содержали от 8 до 20 мол.% Bi₂Se₃ и различные легирующие добавки (CdCl₂, Hg₂Cl₂, C₆Br₆), и для них получили $(ZT)_{\text{max}} \sim 0.9$ при температурах от 350 до 520 К.

Выводы

Использование новых технологий получения термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы p - и n -типа проводимости, основанных на быстрой кристаллизации

расплава, позволяет повысить термоэлектрическую эффективность этих материалов за счет их наноструктурирования, и получить составы, близкие к составу шихты.

Одним из наиболее перспективных методов получения порошков является спиннингование расплава. Так как при прессовании и экструзии частицы порошка рассыпаются на мелкие пластинки, то уменьшается рекристаллизация при формировании образцов, что позволяет получать достаточно мелкокристаллические структуры с высокими механическими и термоэлектрическими параметрами.

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00947-20-00.

Литература:

1. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Аленков В.В., Кичик С.А., Мельников А.А. Влияние добавок порошка, полученного спиннингованием расплава, на термоэлектрические свойства халькогенидов висмута и сурьмы. *Неорганические материалы*, 2017, т. 53, № 1, с. 26-32.
2. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В., Никулин Д.С. Механические и термоэлектрические свойства твердых растворов халькогенидов висмута, полученных кристаллизацией в жидкости. *Неорганические материалы*, 2018, т. 54, № 11, 1250-1255.
3. Никулин Д.С., Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Петрова Л.И., Нихезина И.Ю., Мальчев А.Г. Термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, полученного кристаллизацией расплава в жидкости. *Физика и техника полупроводников*, 2017, т. 51, № 7, с. 955-958.
4. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Никулин Д.С., Райкина О.А. Термоэлектрические свойства твердых растворов системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, полученных кристаллизацией в жидкости. *Неорганические материалы*, 2016, т. 52, № 8, с. 815-821.

USE OF NEW TECHNOLOGIES FOR MAKING OF NANOMATERIALS OF BISMUTH AND ANTIMONY CHALCOGENIDES SOLID SOLUTIONS BY FAST MELT CRYSTALLIZATION

Ivanova L.D.^{1*}, Granatkina Yu.V.¹, Malchev A.G.¹, Nikhezina I.Yu.¹, Nikulin D.S.¹,
Krivoruchko S.P.², Zaldastanishvili M.I.², Sudak N.M.²

Federal State Institution of Science A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Sciences of Russian Academy of Sciences

119334, Russia, Moscow, Leninsky prospekt, 49

State Scientific Institution Sukhumi Institute of Physics and Technology of Abkhazia Academy of Sciences
384990, Abkhazia, Sukhum, Sinop, Kodorskoe highway, 665

*e-mail: ivanova@imet.ac.ru

Abstract. The possibility of increasing the thermoelectric and mechanical parameters of nanocrystalline materials based on $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ solid solutions due to the use of melt spinning and fast melt crystallization in a cooled liquid is determined. Microstructural and X-ray phase analyzes of powders and samples were studied. The conditions for obtaining and compositions of materials with the highest mechanical strength and thermoelectric figure of merit are found.

Keywords: melt spinning, quenching of the melt in a liquid, bismuth and antimony chalcogenides, microstructure, thermoelectric and mechanical properties.

О РАЗНОВИДНОСТИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ С ПОМОЩЬЮ РЕЖИМА «КЕЛЬВИН» СКАНИРУЮЩЕГО ЗОНДОВОГО МИКРОСКОПА

Рассадин А. Э.

Нижегородское математическое общество

603600, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 6, комн. 406

e-mail: brat_ras@list.ru

Аннотация. В работе найдена серия новых точных решений двумерного уравнения Пуассона на круговой области, источники в котором имеют смысл влияний втекающих в эту область и вытекающих из этой области постоянных во времени электрических токов. Таким образом, построенные решения имеют физический смысл распределений потенциала электрического поля на тонких круговых пластинах. Подбирая симметричные конфигурации контактов на пластине, эти точные решения можно сделать полностью однозначными. Этот факт положен в основу нового метода определения поверхностной проводимости материала тонких круговых пластин, альтернативного методу Ван дер Пау, а именно, для каждой фиксированной симметричной конфигурации контактов, с одной стороны, можно измерять значения потенциала на пластине, а с другой стороны, эти же значения потенциала в тех же точках пластины можно вычислять по полученным формулам. Этой информации оказывается достаточно для оценки поверхностной проводимости пластины методом наименьших квадратов.

Ключевые слова: ряд Фурье, задача Неймана, разделение переменных, сохранение заряда, дельта-функция Дирака.

Интенсивное развитие методов цифровой обработки сигналов и изображений (см. [1, 2] и ссылки там) в ближайшее время должно привести к пересмотру концепции проведения измерений параметров наноматериалов. Одним из основных источников изображений в нанотехнологиях является сканирующая зондовая микроскопия [3]. В частности, для электрофизических измерений в рамках новой парадигмы большое значение имеет возможность получения значений электрического потенциала образца на квадратной сетке с помощью сканирующего зондового микроскопа, функционирующего в режиме «Кельвин» [4]. Так, в работе [5] на основе сравнения теоретического распределения электрического потенциала тонкой круговой пластины с постоянным электрическим током, втекающим в её центр и стекающим с контактов по её краям, с изображением электрического потенциала этой пластины в Кельвин-моде, был предложен новый метод определения поверхностной проводимости материала таких пластин. Этот новый метод является современной альтернативой классическому четырёхзондовому методу, предложенному Л. Ван дер Пау в статьях [6, 7] и применяющемуся в микроэлектронной промышленности уже более полувека.

В данной работе исследуется иная конфигурация токоподводящих и токосъёмных контактов на тонкой круглой пластине радиуса a и толщины d ($d \ll a$), а именно, пусть постоянные токи I_k^+ ($k = \overline{1, N}$) втекают в точки с радиус-векторами $\vec{r}_k^+ = (b_k^+ \cdot \cos \beta_k^+, b_k^+ \cdot \sin \beta_k^+)$, а постоянные токи I_l^- ($l = \overline{1, M}$) вытекают из точек с радиус-векторами $\vec{r}_l^- = (b_l^- \cdot \cos \beta_l^-, b_l^- \cdot \sin \beta_l^-)$, причём будем считать, что все контакты расположены на одной стороне пластины, и, кроме того, $0 < b_k^+ < a$ и $0 < b_l^- < a$, то есть как на границе пластины, так и в её центре нет ни одного контакта.

Втекающие и вытекающие токи подчиняются очевидному соотношению:

$$\sum_{k=1}^N I_k^+ = \sum_{l=1}^M I_l^-, \quad (1)$$

выражающему закон сохранения заряда.

Уравнения Максвелла для случая постоянных токов [8] сводятся к уравнению Пуассона для распределения электрического потенциала $\varphi(\vec{r})$ на пластине:

$$\Delta \varphi = \frac{1}{\lambda} \cdot \sum_{l=1}^M I_l^- \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_l^-) - \frac{1}{\lambda} \cdot \sum_{k=1}^N I_k^+ \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_k^+), \quad (2)$$

где Δ — двумерный лапласиан, λ — поверхностная проводимость материала пластины, а дельта-функциональные члены в его правой части отражают влияние втекающих и вытекающих токов.

Уравнение (2) надо дополнить условием, выражающим требование непротекания электрического тока через границу пластины [8]. В полярных координатах (r, θ) с центром в центре круга оно имеет следующий вид:

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right|_{r=a} = 0. \quad (3)$$

Будем искать решение краевой задачи (1)-(3) в виде:

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi^S(\vec{r}) + \varphi^R(\vec{r}), \quad (4)$$

где

$$\varphi^S(\vec{r}) = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \sum_{l=1}^M I_l^- \cdot \ln |\vec{r} - \vec{r}_l^-| - \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \sum_{k=1}^N I_k^+ \cdot \ln |\vec{r} - \vec{r}_k^+| \quad (5)$$

— сингулярная часть потенциала, соответствующая дельта-функционным членам в уравнении (2), а $\varphi^R(\vec{r})$ — функция, не имеющая особенностей внутри пластины.

Подставляя сумму (4) в уравнение (2), получим, что функция $\varphi^R(\vec{r})$ удовлетворяет уравнению Лапласа:

$$\Delta \varphi^R \equiv \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial \varphi^R}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi^R}{\partial \theta^2} = 0, \quad (6)$$

а граничное условие (3) переписывается следующим образом:

$$\left. \frac{\partial \varphi^R}{\partial r} \right|_{r=a} = - \left. \frac{\partial \varphi^S}{\partial r} \right|_{r=a}, \quad (7)$$

то есть исходная краевая задача свелась к задаче Неймана (6)-(7).

Поиск методом разделения переменных регулярного в круге $r < a$ решения уравнения (6) приводит к хорошо известному выражению [9]:

$$\varphi^R(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} r^n \cdot [A_n \cdot \cos(n \cdot \theta) + B_n \cdot \sin(n \cdot \theta)]. \quad (8)$$

Для определения неизвестных коэффициентов A_n и B_n в функциональном ряде (8) перепишем сингулярную часть (5) потенциала в полярных координатах:

$$\varphi^S(r, \theta) = \sum_{l=1}^M \frac{I_l^-}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{b_l^-}{r} \right)^2 - \frac{2 \cdot b_l^-}{r} \cdot \cos(\theta - \beta_l^-) \right] - \sum_{k=1}^N \frac{I_k^+}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{b_k^+}{r} \right)^2 - \frac{2 \cdot b_k^+}{r} \cdot \cos(\theta - \beta_k^+) \right]. \quad (9)$$

Далее, используя известное [10] разложение в ряд Фурье:

$$\ln(1 + \eta^2 - 2 \cdot \eta \cdot \cos \chi) = -2 \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\eta^n}{n} \cdot \cos(n \cdot \chi), \quad |\eta| < 1, \quad (10)$$

перепишем формулу (9) в следующем виде:

$$\varphi^S(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n \cdot r^n} [C_n \cdot \cos(n \cdot \theta) + D_n \cdot \sin(n \cdot \theta)], \quad (11)$$

где:

$$C_n = \sum_{k=1}^N \frac{I_k^+ \cdot (b_k^+)^n \cdot \cos(n \cdot \beta_k^+)}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} - \sum_{l=1}^M \frac{I_l^- \cdot (b_l^-)^n \cdot \cos(n \cdot \beta_l^-)}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \quad (12)$$

и

$$D_n = \sum_{k=1}^N \frac{I_k^+ \cdot (b_k^+)^n \cdot \sin(n \cdot \beta_k^+)}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} - \sum_{l=1}^M \frac{I_l^- \cdot (b_l^-)^n \cdot \sin(n \cdot \beta_l^-)}{4 \cdot \pi \cdot \lambda}. \quad (13)$$

Дифференцируя почленно разложения (8) и (11), с помощью граничного условия (7) находим, что:

$$A_n = \frac{2}{n} \cdot \frac{C_n}{a^{2n}}, \quad B_n = \frac{2}{n} \cdot \frac{D_n}{a^{2n}}. \quad (14)$$

Особо отметим, что для ряда Фурье (11) справедливо соотношение:

$$\int_0^{2\pi} \frac{\partial \varphi^S}{\partial r} \bigg|_{r=a} d\theta = 0, \quad (15)$$

выражающее условие разрешимости задачи Неймана [11].

Подставляя коэффициенты (14) в ряд (8) и учитывая формулы (12) и (13), легко видеть с помощью формулы (10), что разложение Фурье (8) для регулярной части потенциала можно просуммировать следующим образом:

$$\begin{aligned} \varphi^R(r, \theta) = & \sum_{l=1}^M \frac{I_l^-}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{b_l^- r}{a^2} \right)^2 - 2 \cdot \frac{b_l^- r}{a^2} \cdot \cos(\theta - \beta_l^-) \right] - \\ & \sum_{k=1}^N \frac{I_k^+}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{b_k^+ r}{a^2} \right)^2 - 2 \cdot \frac{b_k^+ r}{a^2} \cdot \cos(\theta - \beta_k^+) \right] \end{aligned} \quad (16)$$

Формулы (4), (5) и (16) полностью решают краевую задачу (1)-(3).

По известному распределению потенциала с помощью закона Ома можно определить поверхностную плотность электрического тока $\vec{J}(\vec{r})$ на пластине, причём благодаря представлению потенциала (4) её тоже можно представить в виде суммы двух двумерных векторных полей — сингулярной плотности $\vec{J}^S(\vec{r})$ и регулярной плотности $\vec{J}^R(\vec{r})$:

$$\vec{J}(\vec{r}) = -\lambda \cdot \nabla \varphi(\vec{r}) \equiv \vec{J}^S(\vec{r}) + \vec{J}^R(\vec{r}). \quad (17)$$

В формуле (17) сингулярную плотность тока можно записать в виде, не зависящем от выбора системы координат:

$$\vec{J}^S(\vec{r}) = -\lambda \cdot \nabla \varphi^S(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \frac{I_k^+}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{\vec{r} - \vec{r}_k^+}{|\vec{r} - \vec{r}_k^+|^2} - \sum_{l=1}^M \frac{I_l^-}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{\vec{r} - \vec{r}_l^-}{|\vec{r} - \vec{r}_l^-|^2}, \quad (18)$$

а для вычисления регулярной плотности тока удобно использовать полярные координаты:

$$\vec{J}^R(r, \theta) = -\lambda \cdot \nabla \varphi^R(\vec{r}) = \left(-\lambda \cdot \frac{\partial \varphi^R}{\partial r}(r, \theta), \quad -\frac{\lambda}{r} \cdot \frac{\partial \varphi^R}{\partial \theta}(r, \theta) \right). \quad (19)$$

Таким образом, дифференцируя выражение (16) согласно формуле (19), получим:

$$\begin{aligned} J_r^R(r, \theta) = & \sum_{k=1}^N \frac{I_k^+ b_k^+}{2\pi a^2} \frac{b_k^+ r/a^2 - \cos(\theta - \beta_k^+)}{1 + (b_k^+ r/a^2)^2 - 2(b_k^+ r/a^2) \cos(\theta - \beta_k^+)} - \\ & - \sum_{l=1}^M \frac{I_l^- b_l^-}{2\pi a^2} \frac{b_l^- r/a^2 - \cos(\theta - \beta_l^-)}{1 + (b_l^- r/a^2)^2 - 2(b_l^- r/a^2) \cos(\theta - \beta_l^-)} \end{aligned} \quad (20)$$

$$J_{\theta}^R(r, \theta) = \sum_{k=1}^N \frac{I_k^+ b_k^+}{2\pi a^2} \frac{\sin(\theta - \beta_k^+)}{1 + (b_k^+ r/a^2)^2 - 2(b_k^+ r/a^2) \cos(\theta - \beta_k^+)} - \sum_{l=1}^M \frac{I_l^- b_l^-}{2\pi a^2} \frac{\sin(\theta - \beta_l^-)}{1 + (b_l^- r/a^2)^2 - 2(b_l^- r/a^2) \cos(\theta - \beta_l^-)} \quad (21)$$

Отметим, что в формулы (18), (20) и (21) поверхностная проводимость λ материала пластины не входит.

В общем случае уравнение (1) на втекающие и вытекающие в пластину токи имеет значительный произвол, однако выбирая расположение контактов, обладающее той или иной симметрией, этот произвол можно полностью исключить.

Пусть $N = M = 1$, то есть имеется один втекающий в точку радиус-вектором $\vec{r}_1^+ = (b^+, 0)$ ток I_1^+ и один вытекающий через точку радиус-вектором $\vec{r}_1^- = (b^- \cdot \cos \beta, b^- \cdot \sin \beta)$ ток I_1^- . В силу уравнения (1) $I_1^+ = I_1^- = I$, поэтому, комбинируя формулы (4), (5) и (16), получим для этого случая следующее распределение потенциала на пластине:

$$\varphi(r, \theta) = \frac{I}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \left[\frac{r^2 + (b^-)^2 - 2 \cdot b^- r \cdot \cos(\theta - \beta)}{r^2 + (b^+)^2 - 2 \cdot b^+ r \cdot \cos \theta} \cdot \frac{1 + (b^- r/a^2)^2 - 2 \cdot (b^- r/a^2) \cdot \cos(\theta - \beta)}{1 + (b^+ r/a^2)^2 - 2 \cdot (b^+ r/a^2) \cdot \cos \theta} \right] \quad (22)$$

Далее, пусть $N = 1$, а $M = 2$, то есть имеется один втекающий I_1^+ в точку с радиус-вектором $\vec{r}_1^+ = (b^+, 0)$ и два вытекающих тока, а именно, через точку с радиус-вектором $\vec{r}_1^- = (-b^- \cdot \cos \beta, b^- \cdot \sin \beta)$ вытекает ток I_1^- , а через точку с радиус-вектором $\vec{r}_2^- = (-b^- \cdot \cos \beta, -b^- \cdot \sin \beta)$ вытекает ток I_2^- . Поскольку радиус-векторы $\vec{r}_1^-$ и $\vec{r}_2^-$ переводятся друг в друга отражением в плоскости пластины относительно прямой, проходящей через радиус-вектор $\vec{r}_1^+$, то в силу этой симметрии $I_1^- = I_2^-$, значит, из уравнения (1) немедленно следует, что если $I_1^+ = I$, то $I_1^- = I_2^- = I/2$.

Подставляя эти значения токов в общие формулы (5) и (16), получим выражения как для сингулярной части распределения потенциала на пластине:

$$\varphi^S(r, \theta) = \frac{I}{8 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \frac{[r^2 + (b^-)^2 + 2 \cdot b^- r \cdot \cos(\theta - \beta)] \cdot [r^2 + (b^-)^2 + 2 \cdot b^- r \cdot \cos(\theta + \beta)]}{[r^2 + (b^+)^2 - 2 \cdot b^+ r \cdot \cos \theta]^2} \quad (23)$$

так и для его регулярной части:

$$\varphi^R(r, \theta) = \frac{I}{8 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \frac{[1 + (b^- r/a^2)^2 + 2 \cdot (b^- r/a^2) \cdot \cos(\theta + \beta)] \cdot [1 + (b^- r/a^2)^2 + 2 \cdot (b^- r/a^2) \cdot \cos(\theta - \beta)]}{[1 + (b^+ r/a^2)^2 - 2 \cdot (b^+ r/a^2) \cdot \cos \theta]^2} \quad (24)$$

Ситуация, когда $N = 2$, а $M = 1$, при том же расположении контактов, отличается от только что рассмотренной лишь изменением знаков правых частей формул (23) и (24).

Если же $N = M = 2$, то симметричная комбинация втекающих и вытекающих токов вида $I_1^+ = I_2^- = I$ и $I_1^- = I_2^+ = I$ возможна при двух расположениях контактов. В первом случае, когда $\vec{r}_1^+ = (b^+, 0)$, $\vec{r}_2^+ = (-b^+, 0)$, $\vec{r}_1^- = (0, b^-)$, $\vec{r}_2^- = (0, -b^-)$, потенциал равен:

$$\varphi(r, \theta) = \frac{I}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \left[\frac{\frac{r^4 + (b^-)^4 + 2 \cdot (b^- r)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}{r^4 + (b^+)^4 - 2 \cdot (b^+ r)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}}{\frac{1 + (b^- r/a^2)^4 + 2 \cdot (b^- r/a^2)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}{1 + (b^+ r/a^2)^4 - 2 \cdot (b^+ r/a^2)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}} \right], \quad (25)$$

а во втором случае, когда $\vec{r}_1^+ = (b^+, 0)$, $\vec{r}_2^+ = (-b^+, 0)$, $\vec{r}_1^- = (b^-, 0)$, $\vec{r}_2^- = (-b^-, 0)$, потенциал равен:

$$\varphi(r, \theta) = \frac{I}{4 \cdot \pi \cdot \lambda} \cdot \ln \left[\frac{\frac{r^4 + (b^-)^4 - 2 \cdot (b^- r)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}{r^4 + (b^+)^4 - 2 \cdot (b^+ r)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}}{\frac{1 + (b^- r/a^2)^4 - 2 \cdot (b^- r/a^2)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}{1 + (b^+ r/a^2)^4 - 2 \cdot (b^+ r/a^2)^2 \cdot \cos(2 \cdot \theta)}} \right]. \quad (26)$$

При $N = M = 4$ симметричная конфигурация с попарно равными втекающими и вытекающими токами также реализуется при двух расположениях контактов, а именно, если выбрать радиус-векторы контактов для втекающих токов в вершинах квадрата $\vec{r}_1^+ = (b^+, 0)$, $\vec{r}_2^+ = (0, b^+)$, $\vec{r}_3^+ = (-b^+, 0)$, $\vec{r}_4^+ = (0, -b^+)$ с диагональю $2 \cdot b^+$, то контакты для вытекающих токов могут быть расположены либо в вершинах квадрата $\vec{r}_1^- = (b^-, 0)$, $\vec{r}_2^- = (0, b^-)$, $\vec{r}_3^- = (-b^-, 0)$, $\vec{r}_4^- = (0, -b^-)$ с диагональю $2 \cdot b^-$, либо в вершинах квадрата $\vec{r}_1^- = (b^-/\sqrt{2}, b^-/\sqrt{2})$, $\vec{r}_2^- = (-b^-/\sqrt{2}, b^-/\sqrt{2})$, $\vec{r}_3^- = (-b^-/\sqrt{2}, -b^-/\sqrt{2})$, $\vec{r}_4^- = (b^-/\sqrt{2}, -b^-/\sqrt{2})$, повернутого относительно предыдущего квадрата на угол $\pi/4$ (выражения для потенциалов этих конфигураций не приводятся здесь вследствие их громоздкости).

Каждая из формул (22), (23)-(24), (25), (26) имеет одинаковую структуру:

$$\varphi(r, \theta) = \frac{I}{\lambda} \cdot \Phi \left(\frac{r}{a}, \theta, \frac{b^-}{a}, \frac{b^+}{a} \right), \quad (27)$$

где $\Phi(\xi, \eta, \zeta, \chi)$ — безразмерная функция безразмерных аргументов, фиксируемая взаимным расположением контактов.

Выражение (27) означает, что, согласно работе [5], поверхностная проводимость пластины λ может быть определена следующим образом: распределение $\varphi(r, \theta)$ потенциала на пластине измеряется сканирующим зондовым микроскопом в режиме «Кельвин», функция $\Phi(\xi, \eta, \zeta, \chi)$ в тех же точках вычисляется, ток I измеряется амперметром. Этой информации достаточно для того, чтобы, используя формулу (27), оценить параметр λ методом наименьших квадратов [5].

В докладе приведены графики линий уровня потенциала на пластине для простейших симметричных случаев, а также векторные поля плотности тока на пластине, вычисленные по распределениям потенциала (22)-(26) по формулам (18), (20) и (21).

Перспективой данного исследования является распространение предложенного подхода на образцы другой геометрии, например, на прямоугольные [12].

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-08-01356-а.

Литература:

1. Витязев В.В. *Многоскоростная обработка сигналов*. М: Горячая линия-Телеком, 2017, 336 с.
2. Васильев К.К., Крашенинников В.Р. *Статистический анализ последовательностей изображений*. М: Радиотехника, 2017, 248 с.
3. Миронов В.Л. *Основы сканирующей зондовой микроскопии*. Н. Новгород: Ин-т физики микроструктур, 2004, 110 с.
4. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wikramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, vol. 58, pp. 2921–2923.
5. Рассадин А.Э., Фомин Л.А. Новый метод измерения поверхностной проводимости тонких круглых образцов, альтернативный методу Ван дер Пау. *Advanced science*, 2018, № 3, с. 48-54.

6. Van der Pauw L.J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Phil. Res. Rep.*, 1958, vol. 13, pp. 1–9.
7. Van der Pauw L.J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Phil. Techn. Rev.*, 1958-1959, vol. 20, pp. 220–224.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Электродинамика сплошных сред*. М: Наука, 1982, 624 с.
9. Тихонов А.Н., Самарский А.А. *Уравнения математической физики*. М: Наука, 1966, 724 с.
10. Кудрявцев Л.Д. *Курс математического анализа. В 3-х т. Т. 3*. М: Высшая школа, 1989, 352 с.
11. Сидоров Ю.В., Федорюк М.В., Шабунин М.И. *Лекции по теории функций комплексного переменного*. М: Наука, 1989, 480 с.
12. Алексеева Е.С., Рассадин А.Э. Задача Дирихле для прямоугольника и новые тождества для эллиптических интегралов и функций. *Журнал СВМО*, 2020, № 2, с. 145-154.

REMARK ON ONE KIND OF METHOD FOR MEASUREMENT OF SURFACE CONDUCTIVITY BY MEANS OF KELVIN PROBE MICROSCOPY

Rassadin A.E.

Nizhny Novgorod Mathematical Society

603600, Russia, Nizhny Novgorod, Gagarin ave., 23, bild. 6, room 406

email: brat_ras@list.ru

Abstract. In the paper, a set of new exact solutions of the two-dimensional Poisson equation on circular domain has been found, sources in this equation being constant in time electric currents flowing into this domain and flowing out this domain. Thus constructed solutions are distributions of potential of electric field on thin round lamellae. Selecting symmetric configurations of contacts on the lamella these exact solutions one can make completely single-valued. This fact is a corner stone of a new method of determination of a surface conductivity of a thin round lamellae material alternative to the Van der Pauw method, namely, for every fixed symmetric contact configuration on the one hand one can measure values of potential on the lamellae but on the other hand these values of potential in the same points one can calculate using obtained formulae. This information is enough for estimation of surface conductivity of the lamella in the framework of method of least squares.

Keywords: Fourier series, the Neumann problem, separation of variables, conservation of charge, the Dirac delta function.

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НИКЕЛЬ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кузнецова А.С.^{1,2}, Ермакова Л.Э.¹, Волкова А.В.¹, Анфимова И.Н.², Антропова Т.В.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,

¹Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,

²наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Аннотация. Проведено измерение и сопоставление электрокинетического потенциала ζ^S , найденного методом лазерного доплеровского электрофореза, двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол: базового стекла 8В-НТ истекло, модифицированных оксидом железа (Fe 4-6) или оксидом никеля (Ni-1 и Ni-2), в 10^{-2} М растворах индифферентного электролита NaCl при различных значениях pH. Выявлено, что введение 5 мол. % Fe_2O_3 и 14 % NiO в состав базового НБС стекла приводят к смещению изоэлектрической точки в щелочную область, по сравнению с базовым стеклом, причем степень смещения возрастает в ряду Ni-1 < Ni-2 < Fe 4-6. В работе также исследована структура и химический состав двухфазных стекол.

Ключевые слова: натриевоборосиликатное стекло, магнитное стекло, никельсодержащее стекло, электрокинетический потенциал.

Разработка новых материалов с практически важными функциональными (магнитными, оптическими, электрическими) свойствами является современным приоритетным направлением развития химии, физики и биологии. Особый интерес представляют высококремнеземные стеклообразные материалы благодаря их низкой стоимости и наличию таких свойств, как химическая, термическая и механическая стабильность, а также невысокая кислотность поверхности, обусловленная силанольными и боранольными группами. В настоящей работе придание НБС стеклам новых функциональных свойств осуществлялось путем введения оксидов железа или никеля в шихту при варке базового щелочноборосиликатного стекла.

Поскольку известно, что функциональные характеристики композиционных материалов в первую очередь связаны с их структурными параметрами и состоянием поверхности, то возникает необходимость изучить как меняются коллоидно - химические свойства синтезируемых композитов при модифицировании исходных материалов. В связи с этим представляло интерес провести исследование электрокинетических характеристик натриевоборосиликатных стекол, модифицированных оксидом железа или никеля, в растворах индифферентного электролита NaCl и сопоставить с характеристиками базового НБС стекла.

Двухфазные НБС стекла 8В-НТ и стекла, модифицированные оксидом железа Fe 4-6 и оксидом никеля Ni-1 и Ni-2, были синтезированы методом варки из шихты в лаборатории физической химии стекла ИХС РАН. Стекла были сварены в электрической печи при температуре 1550 °С в воздушной атмосфере. Двухкаркасная структура стекол формировалась путем их термической обработки при 550 °С в течение 144 ч. Химический состав синтезированных стекол приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исследованных двухфазных стекол

Стекло	Состав стекла, мол. %						
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO
8В-НТ	6.73	18.28	74.93	0.06	-	-	-
Fe 4-6	5.19	14.32	70.23	-	5.20	5.06	-
Ni-1	7.40	12.62	65.60	-	-	-	14.38
Ni-2	7.28	19.97	58.14	-	-	-	14.61

По данным элементного анализа стекол Ni-1 и Ni-2, который был проведен на пластинках размером 10×10×1 мм³ до контакта с растворами NaCl методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), состав (мас. %) образца Ni-1: 56.21 O, 5.04Na, 14.33 Si, 24.41 Ni; образца Ni-2: 63.40 O, 4.18 Na, 12.42 Si, 20.00 Ni.

На рисунке 1 представлены фотографии полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, прибор CarlZeissMerlin), фронтальных поверхностей двухфазного никельсодержащего стекла Ni-1 и микропористого (МИП) железосодержащего стекла Fe 4-6 [1]. Образец пористого стекла Fe 4-6 МИП был получен путем выщелачивания двухфазного стекла Fe 4-6 в растворе 3М HCl при 100 °С в течение 6 часов. Видно, что на поверхности образцов наблюдаются светлые участки агломератов частиц оксидов никеля и железа, соответственно.

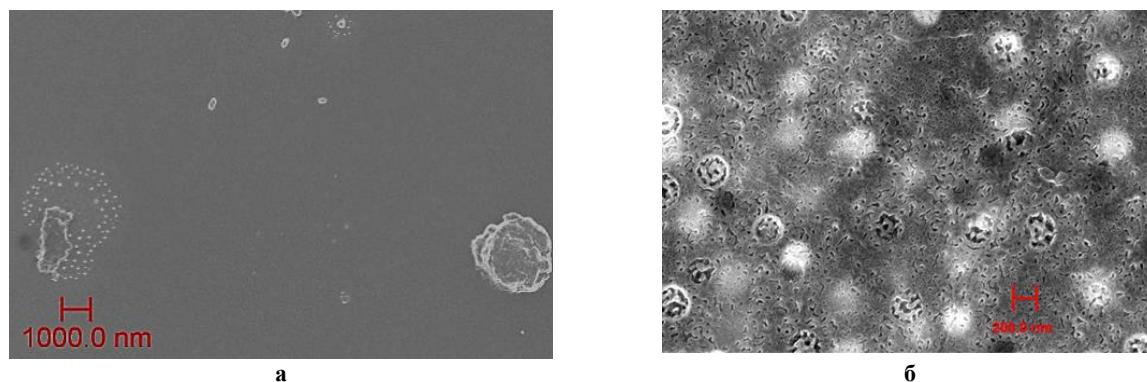


Рисунок 1 - СЭМ-изображение фронтальной поверхности пластины а) двухфазного стекла Ni-1, б) микропористого стекла Fe 4-6 [1]

Для изучения электрокинетических характеристик, двухфазные стекла перетирались в агатовой ступке до порошкообразного состояния. Измерения электрофоретической подвижности (U_e) частиц стёкол были проведены на фоне 0.01 М растворов NaCl в диапазоне pH от 1 до 9 на анализаторе Zetasizer Nano ZS «Malvern». Электрокинетический потенциал ζ^S рассчитывался из экспериментально найденных величин электрофоретической подвижности частиц по уравнению Смолуховского

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\varepsilon \varepsilon_0} U_e$$

где η – вязкость жидкости, ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная.

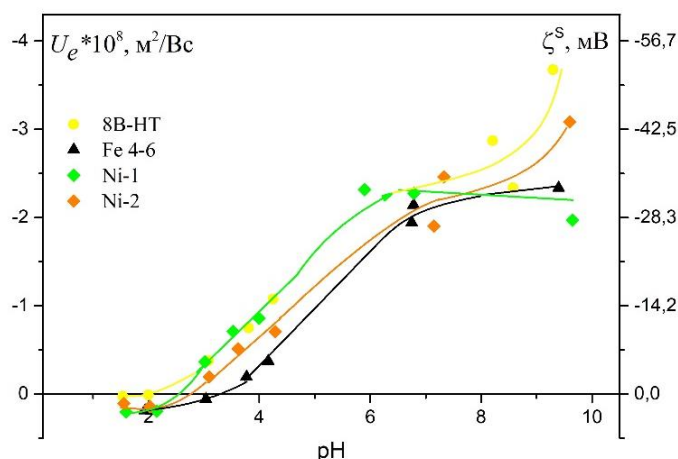


Рисунок 2 – Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала двухфазного натриевоборосиликатного стекла 8В-НТ и двухфазных стекол, модифицированных оксидами железа Fe 4-6 и никеля Ni-1 и Ni-2 в растворах 0.01 М NaCl от кислотности среды

На рисунке 2 видно, то зависимости ζ^S от pH для исследованных двухфазных стекол различного состава имеют сходный характер. Наблюдаются невысокие положительные значения электрокинетического потенциала в кислой области, затем, при смещении в щелочную область, кривые проходят через изоэлектрическую точку (ИЭТ, $\zeta^S = 0$ мВ) и электрокинетический потенциал становится отрицательным. Модифицирование базового НБС стекла оксидами никеля и железа приводит к уменьшению величин $|\zeta^S|$ при фиксированном значении pH и к смещению ИЭТ в щелочную область на 0.7 и 1.2 ед pH, соответственно. Причиной смещения ИЭТ, по-видимому, является мозаичный характер поверхности частиц – на отрицательно заряженном оксиде кремния присутствуют небольшие участки оксидов никеля и железа, которые в кислой области pH заряжены положительно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 20-03-00544. Авторы выражают благодарность сотрудникам аналитической группы лаборатории физической химии стекла ИХС РАН за проведение химического анализа стекол (тема № 0097-2019-0015). Исследования проведены с использованием оборудования Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

Литература:

1. Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V. Structural and electrosurface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO_3 solutions. *Colloids and Surfaces A*, 2019, vol. 576, pp. 91–102.

ELECTROKINETIC POTENTIAL OF NICKEL- AND IRON-CONTAINING GLASSY MATERIALS

Kuznetsova A.S.^{1,2}, Ermakova L.E.¹, Volkova A.V.¹, Anfimova I.N.², Antropova T.V.²

¹St. Petersburg State University, St. Petersburg,

¹*Universitetskaya Emb., 7-9, St. Petersburg, 199034 Russia*

²Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences,

²*Emb. Admiral Makarov, 2, St. Petersburg, 199034 Russia*

email: a_kuznetsova95@mail.ru

Abstract. The measurement and comparison of the electrokinetic potential ζ^S , obtained by laser Doppler electrophoresis, of two-phase sodium borosilicate (NBS) glasses: basic glass 8V-NT and glasses modified with iron oxide (Fe 4-6) or nickel oxide (Ni-1 and Ni -2) in 10^{-2} M indifferent NaCl electrolyte solutions at various pH values have been carried out. It was revealed that the introduction of 5 mol. % Fe_2O_3 and 14% mol. NiO in the composition of the basic NBS glass lead to a shift of the isoelectric point to the alkaline region, as compared to the basic glass 8V-NT, and the degree of shift increases in the order Ni-1 < Ni-2 < Fe 4-6. The structure and chemical composition of two-phase glassy materials have been investigated.

Keywords: sodium borosilicate glass, magnetic glass, nickel-containing glass, electrokinetic potential.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ВОДЫ, ЗАМЕРЗШЕЙ В УСЛОВИЯХ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ОГРАНИЧЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ КРЕМНИИ

Бардушкин В.В., Кочетыгов А.А., Шиляева Ю.И.
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
124498, Россия, Москва, Зеленоград, пл. Шокина, д. 1
e-mail: bardushkin@mail.ru

Аннотация. Рассматриваются мезопористые структуры на основе кремния с адсорбированной деионизированной водой. Построена математическая модель прогнозирования температуры плавления жидкости, замерзшей в порах наноструктурированного кремния. Модель базируется на классических термодинамических представлениях о зависимости температуры фазового перехода от размера частицы и учитывает особенности плавления вещества в матрице другого материала: внутренние механические напряжения, возникающие при градиенте температур и обусловленные отличием значений термических коэффициентов линейного расширения компонентов наноструктур; объемное содержание элементов неоднородности; наличие пристеночного незамерзающего слоя жидкости. Проведены численные расчеты значений температуры плавления деионизированной воды в зависимости от среднего радиуса частицы жидкости, замерзшей внутри поры наноструктурированного кремния. Результаты модельных расчетов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: наноструктурированный кремний, деионизированная вода, лед, термоупругие характеристики, объемная плотность энергии деформации, температура плавления, моделирование.

Наноструктурированные материалы (мезопористый кремний, анодные оксиды титана, ванадия и др.), синтез которых основан на принципах самоорганизации, представляют значительный интерес в связи с разработкой электрохимических систем и совершенствованием технологий производства металл-ионных батарей и суперконденсаторов нового поколения [1–3]. Большая площадь межфазной поверхности электрод/электролит в таких структурах может оказывать влияние на работоспособность металл-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов при пониженных температурах [4]. В первую очередь это касается низкотемпературного фазового поведения жидких электролитов, контактирующих с мезопористым материалом электрода. В частности, могут наблюдаться явления понижения температуры плавления/замерзания жидких электролитов (по сравнению с жидкостями в объемном состоянии) [5].

В работе рассматривались образцы наноструктурированного кремния, представляющие собой мембраны толщиной ~ 80 мкм со сквозными порами, форма которых близка к цилиндрической, однако при этом они могут изгибаться и ветвиться. Пористость материалов (объем пор, отнесенный к объему образца) составляла порядка 45 %, диаметр пор – 18 ± 5 нм, расстояние между порами – 46 ± 5 нм (по данным сорбционного анализа и растровой электронной микроскопии). Структуры образцов напоминали губку, при этом сквозные поры были насыщены деионизированной водой. Исследования проводились в интервале температур 233 – 273 К.

В условиях пространственного ограничения температура плавления T_m включений льда, образующихся при замерзании сорбированной в порах кремниевой мембраны деионизированной воды, может быть описана уравнением, аналогичным соотношению, предложенному в работе [6]:

$$\frac{T_m - T_{m,\infty}}{T_{m,\infty}} = \frac{1}{\Delta H_{m,\infty}} \left(\Delta E + \frac{2(\sigma_L - \sigma_S)}{r} \right), \quad (1)$$

где $T_{m,\infty}$ (К) – температура плавления льда в объемном состоянии; $\Delta H_{m,\infty}$ (Дж/м³) – теплота плавления единицы объема льда; σ_L , σ_S (Дж/м²) – поверхностные энергии жидкой и твердой частицы деионизированной воды соответственно; $r = R - t$ (м) – радиус частицы жидкости, замерзающей внутри цилиндрической поры радиусом R , t – толщина незамерзающего в поре пристеночного слоя жидкости; ΔE (Дж/м³) – усредненное значение объемной плотности энергии деформации.

Значительный интерес в формуле (1) представляет средняя плотность энергии деформации ΔE , возникающая в низкоразмерных композитных системах при градиенте температур вследствие внутренних механических напряжений, обусловленных отличием значений термических коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) элементов неоднородности наноструктурированных материалов. На величину ΔE влияет также состав, структура и объемное содержание компонентов композитов [7–9].

Для корректного определения ΔE требуется введение понятия тензора (оператора) концентрации напряжений $\mathbf{K}^c(\mathbf{r})$ ($\mathbf{r}$ – радиус-вектор случайной точки среды). Этот оператор является тензором четвертого ранга [10], он связывает локальные значения тензора напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$, со средними по материалу напряжениями $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$, $i, j, k, l = 1, 2, 3$:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^{\sigma}(\mathbf{r}) \langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2)$$

Угловые скобки в (2) и далее по тексту определяют процедуру статистического усреднения (по объему или по ориентациям кристаллографических осей кристаллитов) [10,11]. При этом для многокомпонентных неоднородных структур операция усреднения для некоторой случайной величины $\mathbf{b}$ сводится к суммированию

$$\langle \mathbf{b} \rangle = \sum_s v_s \langle \mathbf{b}_s \rangle, \quad (3)$$

где v_s – объемная концентрация компонента s -го типа, а $\mathbf{b}_s(\mathbf{r})$ – соответствующая указанному компоненту случайная величина; $\sum_s v_s = 1$ [10,11].

Для определения $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$ необходимо решать уравнения равновесия упругой неоднородной среды. Однако в общем случае получить соотношение для численных расчетов оператора концентрации напряжений не удастся. Поэтому для вычисления $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$ используются различные приближения. Одним из таких приближений, учитывающих взаимодействия включений, является обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей [11]. В его рамках используется только сингулярная составляющая тензора Грина уравнений равновесия, зависящая лишь от дельта-функции Дирака, а также вводится однородное тело сравнения, материальные константы которого входят в окончательные выражения для вычисления $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$. Физический смысл обобщенного сингулярного приближения заключается в предположении однородности полей напряжений и деформаций в пределах элемента неоднородности. В этом случае выражение для $\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r})$ имеет следующий вид (индексы опущены) [10]:

$$\mathbf{K}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \mathbf{c}(\mathbf{r}) (\mathbf{I} - \mathbf{g}(\mathbf{r}) \mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \langle \mathbf{c}(\mathbf{r}) (\mathbf{I} - \mathbf{g}(\mathbf{r}) \mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}, \quad (4)$$

где $\mathbf{I}$ – единичный тензор четвертого ранга; $\mathbf{c}(\mathbf{r})$ – тензор модулей упругости, двойным штрихом определяется разность между величинами неоднородной среды и однородного тела сравнения, характеристики которого далее обозначаются верхним индексом «с»: $\mathbf{c}''(\mathbf{r}) = \mathbf{c}(\mathbf{r}) - \mathbf{c}^c$, $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ – интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия, являющийся тензором четвертого ранга. Для вычисления компонент тензора $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ необходимо вначале осуществить расчеты компонент a_{ijkl} тензора четвертого ранга $\mathbf{A}$, а затем в a_{ijkl} по двум парам индексов (i, j и k, l) провести операцию симметризации [11].

Компоненты a_{ijkl} тензора $\mathbf{A}$ вычисляются с помощью следующего соотношения:

$$a_{ijkl} = -\frac{1}{4\pi} \int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega, \quad (5)$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ – элемент телесного угла в сферической системе координат, t_{il}^{-1} – элементы матрицы, обратной матрице $\mathbf{T}$ с элементами $t_{il} = c_{ijkl}^c n_k n_j$, а n_k и n_j ($k, j = 1, 2, 3$) – компоненты вектора внешней нормали к поверхности включения. Для эллипсоидальных включений с главными полуосями l_1 , l_2 и l_3 компоненты вектора нормали определяются соотношениями $n_1 = l_1^{-1} \sin \theta \cos \varphi$, $n_2 = l_2^{-1} \sin \theta \sin \varphi$, $n_3 = l_3^{-1} \cos \theta$.

Поскольку понижение температуры образцов до 233 К приводило к замерзанию несвязанной воды в порах кремния, далее в работе рассматривались двухкомпонентные композиты вида пористый кремний – лед (в окрестности температуры плавления льда, которая, согласно экспериментальным данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), составляла величину ~ 255 К) [12]. В качестве условия, приводящего к изменению напряженного состояния композита указанного вида, в работе рассматривался фактор температурного расширения включений льда и матрицы кремния. В этом случае локальные значения напряжений имеют вид: $\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = c_{ijkl}(\mathbf{r}) \alpha_{kl}(\mathbf{r}) \Delta T$, где $\alpha_{kl}(\mathbf{r})$ – компоненты тензора температурного расширения,

ΔT – изменение температуры. Для рассматриваемой в работе неоднородной структуры $\alpha_{kl}(\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r}) \delta_{kl}$, где $\alpha(\mathbf{r})$ – ТКЛР, при этом $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ для включений льда, $\alpha(\mathbf{r}) = \alpha_{\text{Si}}$ для матрицы кремния; δ_{kl} – символ Кронекера. Тогда для отдельного элемента неоднородности s -го типа вклад его локального напряженного состояния в среднее напряженное состояние композита составляет: $\langle \sigma_s \rangle = (\mathbf{K}_s^{\sigma})^{-1} \sigma_s = (\mathbf{K}_s^{\sigma})^{-1} \mathbf{c}_s \alpha_s \Delta T \delta_{kl}$. Отсюда, учитывая (3), среднее напряжение, вызванное термическим расширением элементов неоднородности, будет определяться следующим соотношением [7–9]:

$$\langle \sigma \rangle = \left(\sum_s v_s (\mathbf{K}_s^{\sigma})^{-1} \mathbf{c}_s \alpha_s \right) \Delta T \delta_{kl}. \quad (6)$$

Формула (6) используется в дальнейших модельных расчетах значений энергетической характеристики ΔE , которая определяется как величина, полученная в результате процедуры усреднения локальной объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ [7,8]:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (7)$$

В соотношении (7) произведение тензоров деформаций $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$ и напряжений $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ понимается как свертка по соответствующим индексам. Приведем соотношение (7) к виду, удобному для численных расчетов объемной плотности энергии ΔE . Для этого воспользуемся обобщенным законом Гука $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = s_{ijkl}(\mathbf{r}) \sigma_{kl}(\mathbf{r})$, где $s_{ijkl}(\mathbf{r})$ – компоненты тензора податливости $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Тогда соотношение (7) для $E(\mathbf{r})$ запишется следующим образом:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r}) \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \sigma_{ij}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

С учетом (2) выражение (8) примет следующий вид:

$$E(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} s_{ijkl}(\mathbf{r}) K_{klmn}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{mn}(\mathbf{r}) \rangle K_{ijpq}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{pq}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (9)$$

Тогда, обозначая $E(\mathbf{r}) = E_s$ при расчетах в элементе неоднородности s -го типа (ориентированное включение льда или матрица кремния), получим, согласно (3), что

$$\Delta E = \sum_s v_s E_s. \quad (10)$$

При построении модели структуры рассматриваемых в работе композитов считалось, что сквозные поры представляют собой равные друг другу сильно вытянутые эллипсоиды вращения (l_1 , l_2 и l_3 – полуоси этих эллипсоидов). Полагалось, что эллипсоиды ориентированы своей большей полуосью в пространстве композита в пяти различных направлениях относительно лабораторной прямоугольной системы координат, а именно, параллельно вертикальной оси z (одно направление) и параллельно прямым, образующим равные углы со всеми координатными осями (четыре направления).

К компоненту первого типа относились включения в форме ориентированных волокон льда. В качестве матрицы – компонент второго типа – рассматривался кремний. При проведении численных расчетов полагалось, что композиты имеют объемные содержания компонентов v_1 и v_2 ($v_1 + v_2 = 1$), где индекс «1» относится к включениям льда, а «2» – к матрице кремния. Кроме того, считалось, что в каждом из этих пяти направлений эллипсоидальные включения имеют одинаковые объемные концентрации $v_1/5$. При проведении численных модельных расчетов в операциях с тензорами использовалась их матричная форма записи [11].

Монокристаллический кремний, используемый для формирования мембран, является анизотропным материалом с кубической кристаллической структурой. В работе брались следующие значения для ненулевых элементов симметрической матрицы с тензора модулей упругости его монокристаллов (ГПа): $c_{11} = c_{22} = 165.7$, $c_{12} = c_{13} = c_{23} = 63.9$, $c_{44} = c_{55} = c_{66} = 79.6$ [11]. Для проведения модельных расчетов использовались упругие характеристики поликристаллического кремния, полученные методом самосогласования [11]. Эти характеристики были определены с помощью усреднения по всевозможным ориентациям кристаллографических осей кристаллитов кремния (с изотропной функцией распределения), сводящегося к интегрированию по всевозможным углам Эйлера [11]. С этой целью в работе была организована итерационная процедура, в которой в качестве параметров $\mathbf{c}^c$ тела сравнения брались значения тензора модулей упругости поликристаллического кремния, полученные на предыдущем шаге итерации. В качестве начальных значений параметров тела сравнения выбирались упругие характеристики поликристаллического кремния, полученные в приближении Хилла [11]. Выход из итерационной процедуры осуществлялся, когда максимальная разница между модулями $\mathbf{c}^c$ составляла менее 0.01 ГПа. При этом считалось, что матрица $\mathbf{c}^c$, полученная на последнем шаге итерационной процедуры, является матрицей тензора модулей упругости поликристаллического кремния, используемой в дальнейших расчетах.

Такой же подход был применен и для нахождения значений элементов матрицы тензора модулей упругости поликристаллического льда, используемой в дальнейших модельных расчетах. При этом для льда гексагональной кристаллической структуры в работе брались следующие значения для ненулевых элементов симметрической матрицы с тензора модулей упругости его монокристаллов (ГПа): $c_{11} = c_{22} = 14.7$, $c_{33} = 15.8$, $c_{12} = 7.4$, $c_{13} = c_{23} = 6.0$, $c_{44} = c_{55} = 3.2$, $c_{66} = 0.5(c_{11} - c_{12}) = 3.65$ [13].

Для рассматриваемых композитов соотношение (4) для оператора концентрации напряжений в компоненте s -го типа, с учетом (3), имеет следующий вид [10]:

$$\mathbf{K}_s^\sigma = \mathbf{c}_s \left(\mathbf{I} - \mathbf{g}_s (\mathbf{c}_s - \mathbf{c}^c) \right)^{-1} \left(\sum_i v_i \mathbf{c}_i \left(\mathbf{I} - \mathbf{g}_i (\mathbf{c}_i - \mathbf{c}^c) \right)^{-1} \right)^{-1}. \quad (11)$$

В формуле (11) $\mathbf{c}_s$ и $\mathbf{c}^c$ – тензоры модулей упругости s -го компонента композита и однородного тела сравнения соответственно; $\mathbf{g}_s$ – это тензор $\mathbf{g}(\mathbf{r})$ s -го компонента композита, вычисляемый по соотношению (5). При этом $\mathbf{g}_2$ соответствует матрице кремния ($l_1 = l_2 = l_3 = 1$), $\mathbf{g}_1$ – ориентированным эллипсоидальным включениям льда (пять различных ориентаций, в модельных расчетах величина большей полуоси эллипсоидов принималась равной 4000, а величины остальных полуосей полагались равными 1).

При вычислении упругих характеристик $\mathbf{c}^c$ однородного тела сравнения композита вида пористый кремний – лед использовался метод самосогласования [11]. Для этого в работе была организована итерационная процедура, в которой в качестве параметров $\mathbf{c}^c$ брались значения тензора модулей упругости, полученные на предыдущем шаге итерации. В качестве начальных значений параметров тела сравнения выбирались упругие характеристики, полученные в приближении Хилла [11]. Выход из итерационной процедуры осуществлялся, когда максимальная разница между модулями $\mathbf{c}^c$ составляла менее 0.01 ГПа.

Далее в работе по соотношениям (9) и (10) для рассматриваемых композитов вида пористый кремний – лед были проведены модельные вычисления по определению значений объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ и средней плотности энергии ΔE от объемного содержания v_1 ориентированных включений льда. Для выполнения расчетов брались следующие значения для ТКЛР (при $T = 243$ К): $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 50.61 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{Si}} = 1.99 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, полученных интерполяцией кубическими сплайнами данных, приведенных в справочнике [14]. Расчеты проводились при $T \geq 233$ К, $\Delta T = 20$ К. При вычислении $E(\mathbf{r})$ по формуле (9) для нахождения значений элементов s_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) матрицы $\mathbf{s}$ тензора податливости пользовались тем, что $\mathbf{s} = \mathbf{c}^{-1}$ [11].

На рис. 1а для модельных композитов приведены расчетные зависимости значений $E(\mathbf{r})$ и ΔE от v_1 . При этом пунктирные линии соответствуют значениям $E(\mathbf{r})$ в ориентированных включениях H_2O , штрихпунктирная линия – значениям $E(\mathbf{r})$ в матрице кремния, а сплошная линия – значениям средней плотности энергии ΔE .

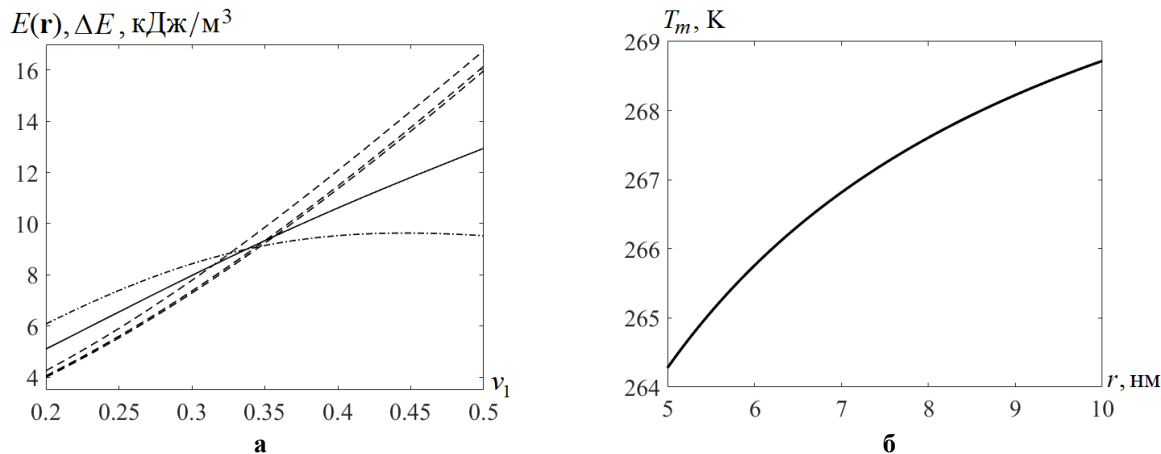


Рисунок 1 – Зависимости значений объемной плотности энергии деформации $E(\mathbf{r})$ и средней плотности энергии ΔE от объемного содержания v_1 ориентированных включений H_2O (а) и температуры плавления T_m льда при $v_1 = 0.45$ от среднего радиуса r частицы жидкости, замерзшей внутри поры наноструктурированного кремния, (б)

В заключение, опираясь на результаты моделирования зависимости значений ΔE от объемного содержания v_1 включений, в работе по формуле (1) были проведены численные расчеты температуры плавления T_m замерзшей воды в мезопористом кремнии. В расчетах полагали, что $\Delta E = 11.80 \text{ кДж/м}^3$ при $v_1 = 0.45$ (см. рис. 1а), и использовали следующие физико-механические характеристики (при температуре 273.15 К): плотность льда $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 917 \text{ кг/м}^3$; $\Delta H_{m,\infty} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 334 \text{ кДж/кг} = 306278 \text{ кДж/м}^3$; $\sigma_L = 78.8 \pm 0.4 \text{ мДж/м}^2$, $\sigma_s = 103.7 \pm 0.6 \text{ мДж/м}^2$ [15,16]. Результаты прогнозирования значений T_m от величины среднего радиуса r частицы H_2O , замерзшей внутри поры, представлены на рис. 1б.

На основании проведенных исследований можно заключить следующее.

– Вклад механических напряжений в изменение температуры плавления пространственно ограниченных наночастиц воды, замерзших в матрице кремния, возникающих вследствие отличия значений ТКЛР элементов неоднородности, и количественно выражаемый энергетической характеристикой ΔE , является незначительным по сравнению с вкладом поверхности, определяемым в (1) отношением $2(\sigma_L - \sigma_S)/r$. Отметим, что аналогичный вывод был сделан в работах [7,8] при моделировании влияния вклада ΔE в изменение температуры плавления металлов в матрице пористого анодного оксида алюминия.

– Сопоставление экспериментальных данных, полученных методом ДСК и дающих значение $T_{т\text{ эксп}} \approx 255$ К, с модельными расчетами значений T_m (см. рис. 1б) показало, что в экспериментальных образцах наблюдается более сильное переохлаждение воды по сравнению с прогнозируемыми значениями. Это может быть объяснено тем, что ДСК-измерения выполнены при скорости охлаждения/нагрева 5 К/мин, в то время как прогнозируемые значения описывают процесс плавления в равновесных условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70180 «Стабильность».

Литература:

1. Fang G., Zhou J., Pan A., Liang S. Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Letters*, 2018, vol. 3, no. 10, pp. 2480–2501, doi: 10.1021/acsenenergylett.8b01426.
2. Zhang N., Jia M., Dong Y., Wang Y., Xu J., Liu Y., Jiao L., Cheng F. Hydrated Layered Vanadium Oxide as a Highly Reversible Cathode for Rechargeable Aqueous Zinc Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 29, iss. 10, pp. 1807331, doi: 10.1002/adfm.201807331.
3. Ashuri M., He Q., Shaw L.L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, iss. 1, pp. 74–103, doi: 10.1039/C5NR05116A.
4. Кулова Т.Л., Скундин А.М. Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимическая энергетика*, 2017, т. 17, № 2, с. 61–88, doi: 10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88.
5. Лукьянова Е.Н., Козлов С.Н., Демидович В.М., Демидович Г.Б. Особенности электропереноса в нанопористом кремнии и оксиде кремния с адсорбированной водой. *Письма в ЖТФ*, 2001, т. 27, вып. 11, с. 1–6.
6. Shi Z., Wynblatt P., Srinivasan S.G. Melting behavior of nanosized lead particles embedded in an aluminum matrix. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, iss. 8, pp. 2305–2316, doi: 10.1016/j.actamat.2004.01.021.
7. Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A., Silibin M.V., Yakovlev V.B., Borgardt N.I., Volkov R.L., Smirnov D.I., Zheludkevich M.L. Melting temperature of metal polycrystalline nanowires electrochemically deposited into the pores of anodic aluminum oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(36), pp. 19394–19401, doi: 10.1039/c4cp02436b.
8. Бардушкин В.В., Кириллов Д.А., Шиляева Ю.И., Гаврилов С.А., Яковлев В.Б., Силибин М.В. Влияние термоупругих свойств компонентов на температуру плавления невидных наночастиц Cu, Ag и Au в матрице анодного Al_2O_3 . *Журнал физической химии*, 2017, т. 91, № 6, с. 1030–1036, doi: 10.7868/S0044453717060048.
9. Колесников В.И., Бардушкин В.В., Сорокин А.И., Сычев А.П., Яковлев В.Б. Влияние термоупругих характеристик компонентов, формы и ориентации неизометричных включений на средние напряжения в матричных структурах. *Физическая мезомеханика*, 2016, т. 19, № 5, с. 43–47.
10. Колесников В.И., Яковлев В.Б., Бардушкин В.В., Сычев А.П. О прогнозировании распределений локальных упругих полей в неоднородных средах на основе обобщенного сингулярного приближения. *Вестник Южного научного центра РАН*, 2015, т. 11, № 3, с. 11–17.
11. Шермергор Т.Д. *Теория упругости микронеоднородных сред*. М.: НАУКА, 1977, 399 с.
12. Shilyaeva Y., Volovlikova O., Poyarkov K., Yuditskaya S., Gavrilov S. Characterization of Mesoporous Silicon Using DSC Thermoporometry. *International Journal of Nanoscience*, 2019, vol. 18, no. 3&4, pp. 1940073, doi: 10.1142/S0219581X19990011.
13. Белослудов В.Р., Инербаев Т.М., Шпаков В.П., Це Д.С., Белослудов Р.В., Кавазое Е. Модули упругости и границы стабильности додекаэдрических гидратов кубической структуры I. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2001, т. XLV, № 3, с. 45–50.
14. *Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ, 1991, 1232 с.
15. Чукин В.В. *Физические свойства атмосферы*. СПб.: СИСТЕМА, 2005, 112 с.
16. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Определение поверхностной энергии поликристаллического льда. *Доклады Академии наук*, 2014, т. 459, № 6, с. 702–706, doi: 10.7868/S0869565214360122.

MODELING THE MELTING TEMPERATURE OF WATER FROZEN UNDER CONFINEMENT IN NANOSTRUCTURED SILICON

Bardushkin V.V., Kochetygov A.A., Shilyaeva Yu.I.
National Research University of Electronic Technology

*Bld. 1, Shokin Square, Zelenograd, Moscow, Russia, 124498
e-mail: bardushkin@mail.ru*

Abstract. Silicon-based mesoporous structures with adsorbed deionized water are considered. A mathematical model for predicting the melting temperature of a liquid frozen in the nanostructured silicon's pores is constructed. The model is based on classical thermodynamic concepts about the dependence of the phase transition temperature on the particle size and takes into account the specific features of the melting of a substance in a matrix of another material: internal mechanical stresses arising from a temperature gradient due to the difference in the values of thermal coefficients of linear expansion of components; volumetric content of heterogeneity elements; the presence of non-freezable water layer. Numerical calculations of the melting temperature of deionized water as a function of the average radius of a liquid particle frozen inside the pore of nanostructured silicon are carried out. The results of model calculations are compared with experimental data obtained by differential scanning calorimetry.

Keywords: nanostructured silicon, deionized water, ice, thermoelastic properties, bulk density of strain energy, melting temperature, modeling.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НЕРАЗРУШАЮЩИЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНОДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Егоров В.К.¹, Егоров Е.В.^{1,2,3}, М.С. Афанасьев М.С.³

¹Институт проблем технологии микроэлектроники РАН

¹Черноголовка, Московская область, ул. академика Осипьяна, д. 6, 142432 Россия

²Финансовый университет при правительстве РФ

³Институт радиотехники и электроники РАН

email: egorov@iptm.ru

Аннотация. В работе обсуждаются требования к элементной аналитической диагностике планарных материальных структур с наноразмерным разрешением по толщине мишени. Показано, что наиболее эффективно такой анализ может выполняться при комплексном применении рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения жёсткого рентгеновского излучения совместного с использованием возможностей ионно-пучковой диагностики материалов. Экспериментально показано, что рентгенофлуоресцентный анализ при полном внешнем отражении полезен при элементном анализе поверхностных слоев толщиной 3÷8 нанометров, а ионно-пучковые методы позволяют анализировать элементный концентрационный профиль по толщине мишени в диапазоне толщин поверхностных слоев до 2 мкм с разрешением 10÷20 нм, а в диапазоне до 20 мкм - с разрешением 50 нм. Комплекс методов является всеэлементным, неразрушающими, а спектрометрия обратного резерфордского рассеяния ионов представляет собой единственное абсолютное элемент-диагностическое аппаратное средство, то есть не нуждается при выполнении количественных измерений в эталонах и стандартах. Показано, что применение новейшей разработки рентгеновской нанофотоники - плоских рентгеновских волноводов-резонаторов позволяет существенно повысить эффективность рентгеновских и ионно-пучковых диагностических методов.

Ключевые слова: рентгеновское излучение; ионные пучки; полное внешнее отражение; глубина проникновения; элементный анализ; нанодиагностика; планарные структуры; концентрационный профиль; плоский рентгеновский волновод-резонатор.

Сведения о элементном составе изучаемых объектов, особенно с дополнением их данными о распределении элементов по толщине, наряду со структурной диагностикой, являются важнейшими характеристиками материалов [1]. Как известно, базовыми инструментальными методами определения элементного состава материалов являются: атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) [2], атомно-адсорбционная спектрометрия (ААС) [3], рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), [4-6], широкая коллекция масс-спектрометрических методов [7-8] и нейтронно-активационный анализ (НАА) [9]. Они оказываются весьма эффективными при элементном анализе материальных макрообъектов. Однако, экспериментальный опыт показал, что методы АЭС и ААС не представляют интереса для планарной нанодиагностики, поскольку в ходе измерений уничтожают изучаемый объект и позволяют судить только об элементном составе объекта, как целого. Процедуры нейтронно-активационного анализа не позволяют осуществлять локальную активацию наноразмерных зон вследствие высокой проникающей способности нейтронных потоков. Поэтому планарная технология формирования наноструктур может ориентироваться только на рентгенофлуоресцентные методы элементного анализа в условиях применения различных возбуждающих технологий, а также на некоторые методы масс-спектрометрии [10,11], ионно-пучкового анализа [12] и Оже-спектрометрии [13].

Масс-спектрометрия вторичных ионов (ВИМС) является высокочувствительным методом качественного элементного анализа и применяется для изучения элементных концентрационных профилей по толщине мишеней путём последовательного стравливания материала. При этом трудно интерпретированными факторами является возможность перемешивания при ионном стравливании слоев и влияние условий распыления анализируемого слоя, типа ионизации и качества вакуума. Вследствие многофакторной и эталонной зависимости методы масс-спектрометрического элементного анализа не могут рассматриваться в качестве базового инструмента для планарной наноэлементной диагностики.

При использовании Оже-спектрометрии для элементного анализа толщина анализируемого поверхностного слоя обычно составляет 5-15 нм. Метод может применяться для концентрационного профилирования по толщине путём послойного стравливания материала. Он характеризуется пределами обнаружения примесей на уровне 0.1% ат. и требует наличие эталонов и вакуума на уровне $1 \cdot 10^{-7}$ Па ($\sim 1 \cdot 10^{-9}$ торр). Метод отличается низкой помехоустойчивостью и также не может претендовать на роль базовой нанодиагностической процедуры.

Электронно-зондовый анализ также не представляется перспективным для нанопланарной элементной диагностики, поскольку независимо от размера сечения электронного зонда им возбуждается грушевидный объём исследуемого материала на глубину 3-5 микронетров [14].

Значительно более эффективным является элементная диагностика материалов путём регистрации продуктов прямого взаимодействия высокоэнергетических ионных пучков с изучаемыми объектами [15]. Резерфордское обратное рассеяние (РОР) ионов, будучи единственным абсолютным методом аппаратной

элементной диагностики материалов, позволяет получать количественные концентрационные профили распределения элементов по глубине со стандартным разрушением $\delta t = 10$ нм при рассеянии пучков ионов гелия до глубины порядка 2 мкм, а при рассеянии пучков ионов водорода - с разрешением $\delta t = 50$ нм до глубины около 20 мкм, в зависимости от состава изучаемого материала [16]. При своей всеэлементности, РОР спектрометрия отличается недостаточной чувствительностью и характеризуется пределами обнаружения элементов на уровне 0.1% ат. Этот недостаток с лихвой окупается высокой чувствительностью рентгенофлуоресцентных измерений при ионном возбуждении (PIXE), которые характеризуются пределами обнаружения на уровне 1 ppb, что соответствует $1 \cdot 10^{-7}\%$ ат. [17]. В то же время РИХЕ не является методом поверхностного анализа, поскольку фиксирует выход рентгенофлуоресценции с объёма материала, возбуждаемого ионным пучком.

Диагностика содержания водорода в материальных структурах легко осуществляется путём использования спектрометрии ядер отдачи [18], а также на основе применения мгновенных резонансных ядерных реакций ${}^1\text{H}({}^{19}\text{F}, \alpha\gamma){}^{16}\text{O}$ и ${}^1\text{H}({}^{15}\text{N}, \alpha\gamma){}^{12}\text{C}$ [19].

Применение РФА спектрометрии в условиях стандартной геометрии [6] для элементного анализа планарных наноструктур малоэффективно, поскольку в этих условиях возбуждается рентгенофлуоресцентный выход с толщины изучаемого объекта в несколько микрометров. Ситуация существенно меняется при элементной диагностике материалов в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения рентгенофлуоресценции, т.е. методом РФА ПВО [20]. Пример сравнительного анализа плёнки Au толщиной 9 нм на Si подложке методами РФА и РФА ПВО приведен на рисунке 1. Там же для сведения показан спектр резерфордского обратного рассеяния этой структуры. РФА ПВО спектрометрия представляется весьма эффективным методом элементного анализа поверхностного слоя материалов толщиной 8-10 нм.

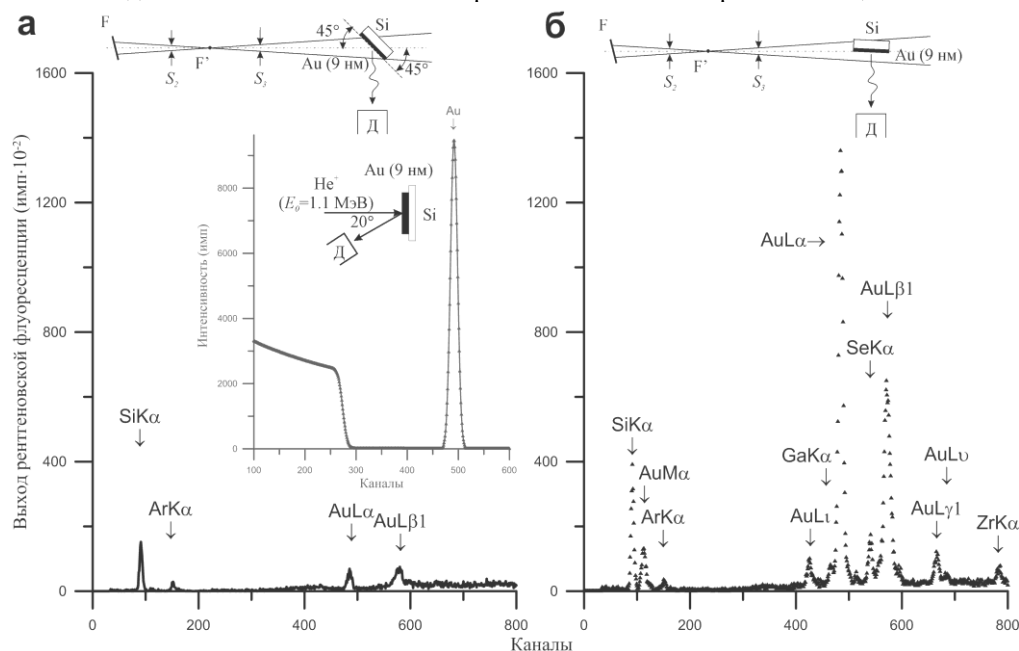


Рисунок 1 - РФА (а) и РФА ПВО (б) спектры, полученные для плёночной структуры Au (9 нм)/Si. На врезке показан спектр РОР ионов He^+ для этого образца

Пределы обнаружения в стандартной модификации достигают уровня $10^{-6}\%$ ат., вследствие резкого снижения интенсивности фоновой составляющей а в условиях применения плоских рентгеновских волноводов-резонаторов - $10^{-8}\%$ ат. [21]. В силу изложенных соображений представляется очевидным, что наибольшая эффективность элементной диагностики планарных наноструктур может быть достигнута при их ионно-пучковом тестировании совместно при рентгенофлуоресцентном анализе в условиях полного внешнего отражения.

Материальная база РФА ПВО и ионно-пучковых исследований вещества

На рисунке 2 представлена схема измерительного стенда РФА ПВО спектрометрии (а) и схема вакуумной камеры стандартного ионно-пучкового аналитического комплекса (б). РФА ПВО спектрометр включает в себя источник рентгеновского излучения, систему формирования нитевидного малорасходящегося потока возбуждения, систему позиционирования изучаемого объекта и регистратор выхода рентгеновской флуоресценции, построенный на базе полупроводникового детектора.

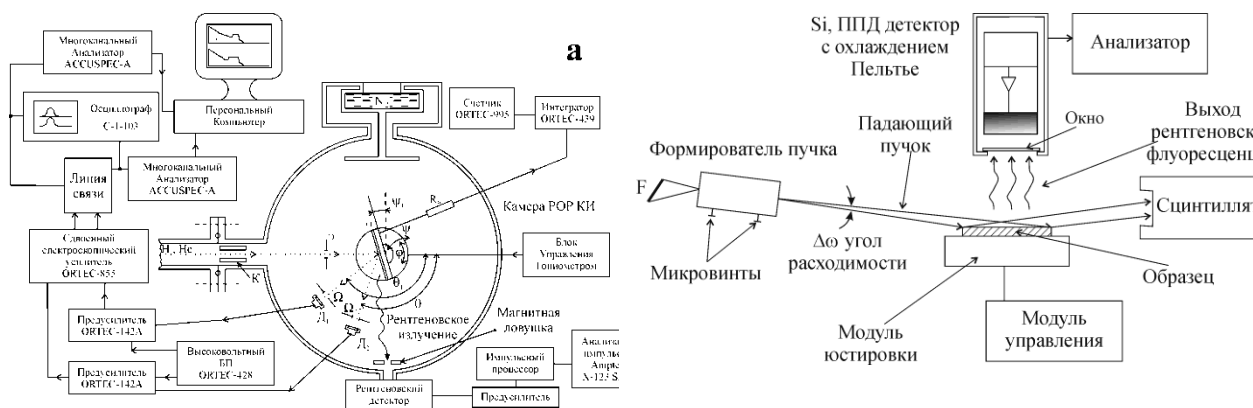


Рисунок 2 - Схемы РФА ПВО спектрометра (а) и вакуумной камеры для ионно-пучковых исследований материалов (б)

Критическим параметром такого устройства является радиационная плотность потока возбуждения. Особенностью РФА ПВО спектроскопии является необходимость высокой точности пространственного позиционирования изучаемого объекта, поскольку углы полного внешнего отражения для различных объектов обычно не превышают величину 0.1° . Чувствительность метода падает по мере уменьшения энергии регистрируемых линий рентгеновской флуоресценции. В некоторых случаях метод может применяться для без эталонного количественного анализа.

Экспериментальная камера для выполнения ионно-пучковой диагностики материалов ионно-пучкового аналитического комплекса функционирует в условиях вакуума $P \approx (1-5) \cdot 10^{-4}$ Па. Она оснащена финишным коллиматором ионного пучка, создаваемого электростатическим генератором Ван-де-Граффа, вакуумным гониометром с образцедержателем, регистраторами рассеянных ионов и рентгеновским детектором, фиксирующим выход рентгенофлуоресценции, возбуждаемой пучками ионов. Держатель образца изолирован от гониометра и соединен с интегратором тока, который регистрирует полное число рассеянных ионов, количество которых является нормирующим фактором при интерпретации спектральных данных. Спектральная информация представляется в форме двумерной гистограммы, отражающей зависимость количества рассеянных ионов или число рентгеновских квантов от энергии ионов или квантов. При этом энергетическая шкала представляется в форме номеров каналов, а каналу приписывается соответствующее энергетическое значение. С помощью программной аппроксимации экспериментальных спектров определяется элементный концентрационный профиль по толщине объекта и его суммарный элементный состав. Для определения содержания водорода в материале используется малоугловое рассеяние ионов и восстановление содержания водорода по глубине на основании полученных спектров ядер отдачи.

Наиболее часто для элементной диагностики используются пучки ионов $^1\text{H}^+$ и $^4\text{He}^+$ с энергиями 1-3 МэВ. В РФА ПВО спектроскопии применяются рентгеновские трубки с Mo, Rh и Ag анодами.

Примеры экспериментальной элементной диагностики планарных наноструктур

Рисунок 1 демонстрирует очевидные преимущества применения РФА ПВО спектроскопии для планарной элементной диагностики в сравнении с использованием стандартной геометрии рентгенофлуоресцентных измерений. В то же время эффективность РФА ПВО анализа может быть значительно повышена путём увеличения радиационной плотности потока возбуждения. Такое увеличение может быть достигнуто путём банального увеличения мощности радиационного источника или за счёт построения оригинальных концентраторов радиационных потоков. Наиболее эффективным устройством для этих целей является плоский рентгеновский волновод-резонатор (ПРВР) [22]. Это устройство позволяет формировать нитевидные рентгеновские пучки наноразмерной ширины с повышенной радиационной плотностью потока. Их применение в РФА ПВО спектроскопии существенно повышает эффективность измерений. Это хорошо иллюстрируется рисунком 3, позволяющим сравнить РФА ПВО спектры, полученные при формировании пучка возбуждения MoK α с помощью двухщелевого формирователя, использующего последовательно установленные вертикальные щели шириной 15 мкм, и ПРВР с шириной щелевого канала $s=80$ нм.

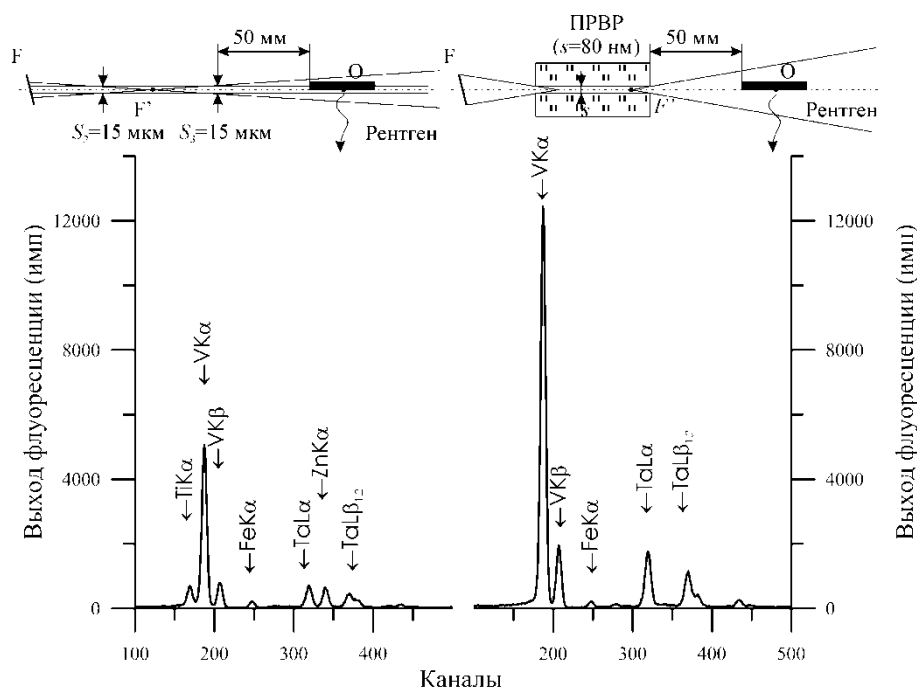


Рисунок 3 - Геометрия измерений и РФА ПАО спектры, полученные для плёнки V-Ta-C в условиях формирования потока возбуждения (MoKα) с помощью двухслойной структуры (а) и кварцевого ПРБВ

Применение РФА ПВО спектрометрии позволяет надёжно диагностировать примесный состав кремниевых подложек (рис. 4а), а также контролировать концентрацию примесей в жидкостях. На рисунке 4б показан спектр РФА ПВО пленки сухого остатка образца воды, взятого в центре Санкт Петербурга в Неве. Используя раствор железа, было показано, что содержание Са в воде составляет 22 мг/литр.

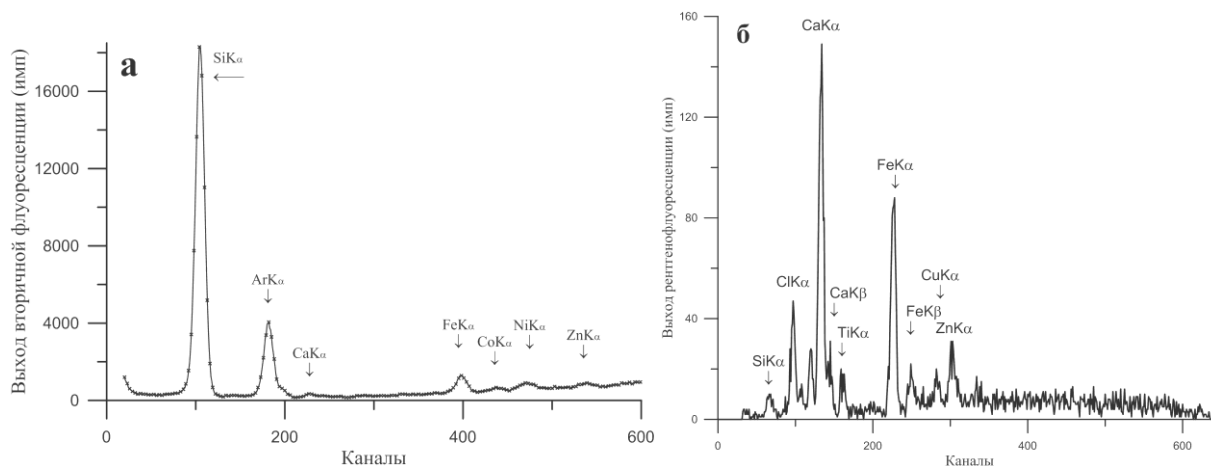


Рисунок 4 - Примеры РФА ПВО спектров, полученных для кремниевой подложки, подготовленной для приготовления планарных наноструктур (а) и сухого остатка образца воды, высаженного на полированную Ве подложку (б)

Применение ионно-пучкового анализа позволяет с успехом тестировать планарные многокомпонентные структуры. На рисунке 5 показаны спектры РОР потоков ионов He^+ и H^+ для двухслойной структуры Hf/Cr , нанесённой на Al подложку. Спектры аппроксимированы программой RUMPP, являющейся модифицированной версией программы RUMP [23].

Сравнение спектров показывает, что РОР спектрометрия ионов гелия более эффективна при необходимости диагностики структур с повышенным разрешением по глубине. В частности, эти измерения показали наличие атомов Sr и Ti в плёнке Hf . В то же время спектрометрия рассеяния ионов водорода позволяет прощупывать исследуемую структуру на большую глубину.

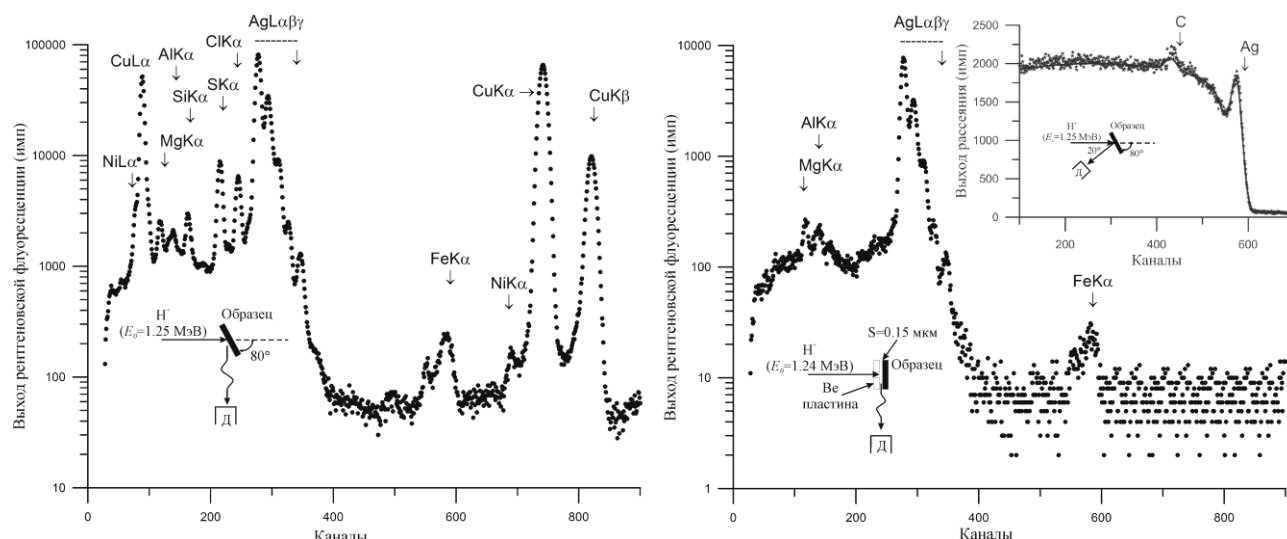


Рисунок 7 - Спектры РИХЕ для медной монеты с серебряным покрытием, полученные в стандартной геометрии (а) и с использованием ПРВР (б). На врезке показан спектр РОР исследованного образца

На врезке показан РОР спектр монеты. Спектры рентгеновской флуоресценции существенно отличаются, поскольку использование ПРВР позволяет вычленив из полного спектра флуоресценции лишь ту его часть, которая возбуждается в поверхностном слое изучаемого объекта толщиной около 10 нм.

Закключение

В работе кратко проанализированы возможности инструментальных методов элементного анализа материалов и показано, что базовыми методами элементной диагностики планарных тонкоплёночных покрытий являются РФА ПВО спектрометрия и методы ионно-пучковой диагностики материалов. Некоторые возможности указанного подхода проиллюстрированы экспериментальными данными.

Литература:

1. Юннг Г.В. *Инструментальные методы химического анализа*. Москва: Мир, 1989, 608 стр.
2. Беккер Ю. *Спектроскопия*. Москва: Техносфера, 2009, 528 стр.
3. Славин В. *Атомно-абсорбционная спектроскопия*. Ленинград: Химия, 1971, 296 стр.
4. Боровский И.Б. *Физические основы рентгеноспектральных исследований*, Москва: изд. МГУ, 1956, 463 стр.
5. Жуковский А.Н., Пшеничный А.В., Мейер А.В. *Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ с полупроводниковыми детекторами*. Москва: Энергоатомиздат, 1991, 161 стр.
6. Jenkins R., Gould R.W., Gedcke D. *Quantitative X-Ray spectrometry*. New York: Dekker, 1995, 484p.
7. de Hoffmann E., Stroobant V. *Mass Spectrometry, Principles and Application*. Third Edition, Chichester: Wiley, 2007, 499p.
8. Бернард Дж. *Современная масс-спектрометрия*. Москва: ИЛ, 1957. 415 стр.
9. Кузнецов Р.А. *Активационный анализ*. Москва: Наука, 1974, 343 стр. [10] Wilson R.G., Stevie F.A., Magree C.W. *Secondary Ion Mass Spectrometry, Practical Hand book for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis*. New York: Wiley, 1989, 384p.
11. Mamyryn B.A. Time-of-flight spectrometry (concepts, achievements and prospects). *Int. Journal of Mass Spectrom.* 2001, vol. 206, pp. 251-266.
12. Фелдман Л., Майер Д. *Основы анализа поверхности и тонких плёнок*. Москва: Мир, 1989, 342 стр.
13. Карсон Г.А. *Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия*. Ленинград: Машиностроение, 1981, 431 стр.
14. Баркс Л.С. *Рентгеновский микроанализ с помощью электронного зонда*. Москва: Металлургия, 1966, 216 стр.
15. Nastasi M., Mayer J.W., Wang Y. *Ion Beam Analysis, Fundaments and Application*. Boca Raton: CRC Press, 2015, 434 p.
16. Hellbord J., Whilton H.J., Zhang Y. *Ion Beams in Nanosize and Nanotechnology*. Heidelberg: Springer, 2009, 457 p.
17. Johanson S.A.E., Campbell J.L., Malquist K.G. *Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. New York: Wiley, 1995, 451 p.
18. Hofsas H. *Forward Recoil Spectrometry*. New York: Plenum, 1996, 278 p.
19. Bird J.R., Williams J.S. *Ion Beams for Material Analysis*. Sidney: Academic Press, 1989, 719 p.
20. Klockenkamper R., von Bohlen A. *Total X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods*. New York: Wiley, 2015, 519 p.
21. Egorov V.K., Egorov E.V., Loukianchenko E.M. High effective TXRF spectrometry with waveguide-resonance devices application. *Aspects Min. and Min. Sci.*, 2018, v2(4), pp. 1-23.

22. Егоров В., Егоров Е. *Планарные рентгеновские волноводы-резонаторы, Реализация и Перспективы*. Saarbrücken (Deutschland): Lambert Acad. Press, 2017, 388 стр.
23. Doolittle L.R. Algorithm for the rapid simulation Rutherford backscattering spectra. *NIM*, 1985, v9, pp. 344-351.
24. Афанасьев М.С., Егоров В.К., Егоров Е.В. и др. Выход рентгеновской флуоресценции при полном внешнем отражении, Формируемым волноводом-резонатором в условиях ионно-пучкового возбуждения. *ПТЭ*, 2019, №5, стр. 71-75.

PERSPECTIVE ANALYTICAL TECHNOLOGY FOR MATERIAL OBJECTS NANODIAGNOSTICS

V.K. Egorov¹, E.V. Egorov^{1,2,3}, M.S. Afanas'ev³

¹Institute of Microelectronics Technology RAS

¹*Chernogolovka, Moscow district, street academica Osip'yana, 6, 142432 Russia*

²Financial University under the government Russian Federation

³Institute of Radioengineering and Electronics RAS

email: egorov@iptm.ru

Abstract. Demands to planar material structures element analytical diagnostics with depth nanodimension resolution are discussed. It is shown that the more effective procedure of the diagnostics can be executed by combined application of X-ray fluorescence analysis in conditions of the exciting beam total external reflection on studied object surface and ion beam analytical methods. There is presented experimental material, which shows the X-ray fluorescence analysis at total external reflect is very useful for the element analysis for surface layers with thickness 3-8 nanometers. Ion beam methods allow analyze depth element concentration profiles for surface layers with thickness up to 2 μm with resolution 10÷20 nm and thickness up to 20 μm with resolution 50 nm. Both methods are not destructive procedures. Base ion beam diagnostic method - the Rutherford backscattering spectroscopy is the sole instrumental procedure for the absolute element diagnostics of materials, which is the method, is not need in standards and etalons. In their work there is shown that the application of X-ray nanophotonics novel elaboration - the Planar X-ray Waveguide-Resonators allows to increase efficiency of X-ray and ion beam element diagnostic methods.

Keywords: X-ray radiation; ion beams; X-ray total external reflection; depth penetration; element diagnostics; concentration profile; nanodiagnostics; planar structures; Planar X-ray Waveguide-Resonator.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ АНОДИРОВАНИЕ СПЕЧЕННЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИДА ТИТАНА

Степанова К.В.¹, Кокатев А.Н.¹, Яковлева Н. М.¹, Пячин С.А.², Власова Н. М.³

¹Петрозаводский государственный университет,
¹185910, Россия, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33

²Тихоокеанский государственный университет,
²680035, Россия, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 136

³Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН
³680042, Россия, г. Хабаровск, ул. Тихоокеанская, 153
e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru

Аннотация. Статья посвящена изучению формирования наноструктурированных оксидных пленок при электрохимическом анодировании образцов спеченного порошка γ -TiAl в водном растворе 10 % H_2SO_4 + 0.15 % HF. Было исследовано влияние размера микрочастиц порошка и условий спекания на особенности роста и строения оксидных пленок. Методом атомной силовой микроскопии установлено, что для образцов спеченного порошка алюминид титана с размером микрочастиц от 20 до 50 мкм характерна неоднородная структура микрочастиц, представленная совокупностью слоев наноразмерной толщины, состоящих из более мелких образований размером от 40 до 90 нм. Показано, что анодирование при комнатной температуре в оптимальных условиях как вольтстатического ($U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч) так и гальваностатического ($I_a = 70$ мА/г, $t_a = 1.5$ ч) режима приводит к формированию на поверхности образцов TiAl оксидной пленки, характеризующейся присутствием слабоупорядоченных пор с диаметрами от 25 до 70 нм. Таким образом, предложенная анодная модификация в водном фторсодержащем электролите применима для наноструктурирования поверхности спеченных порошков алюминид титана с различным размером микрочастиц.

Ключевые слова: электрохимическое анодирование, алюминид титана, оксидные пленки.

Алюминид титана γ -TiAl (33 до 46 мас.% Al) по жаростойкости и жаропрочности сравним с никелевыми суперсплавами, а дополнительное нанесение на поверхность защитных покрытий способствует увеличению температурного интервала эксплуатации до 1073–1173 К [1, 2]. Однако, предлагаемые технологии нанесения подобных покрытий весьма сложны, в связи с этим, является важной и актуальной задачей применение более простых методов, например, электрохимического анодирования, для реализации высокотемпературных применений γ -TiAl.

Весьма перспективно использование образцов из спеченных порошков алюминид титана. Дальнейшая модификация поверхности микрочастиц порошка анодированием, приводящая к росту наноструктурированной оксидной пленки, должна увеличить удельную поверхность, а соответственно, улучшить биосовместимость, каталитическую активность, а также жаростойкость и жаропрочность материала, что открывает перспективы создания новых порошковых наноматериалов различной функциональности.

Ранее [3-7] было выполнено изучение особенностей анодирования цилиндрических образцов (далее, группа I) из спеченных порошков TiAl с удельной поверхностью $S_{уд} \approx 1600 \text{ см}^2/\text{г}$. Спекание порошка сплава выполнялось при $T = 1170^\circ\text{C}$ и давлении прессования $7 \cdot 10^4$ Па в течение 1 ч. Размер порошинок составлял 1–20 мкм с преобладанием мелкодисперсной фазы. Масса образцов 350 мг. Было установлено, что в результате анодирования в водном фторсодержащем электролите 10 % H_2SO_4 + 0.15 % HF в гальваностатическом режиме при $j_a = 0.2 \text{ мА/см}^2$ в течение 85 мин ($T = T_{комн}$) на поверхности микрочастиц порошка формируются рентгеноаморфные нанопористые анодные оксидные пленки (АОП) гетерогенного состава ($\text{TiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 \cong 1 : 1$) толщиной $\delta \cong 300\text{--}350$ нм и диаметром пор $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10) \text{ нм}$.

Целью данной работы являлось изучение возможности формирования наноструктурированных анодных оксидных пленок на поверхности образцов спеченного порошка алюминид титана с размером микрочастиц от 20 до 50 мкм.

Объектами исследования являлись образцы из порошка сплава Ti-40мас.%Al, полученного путем смешивания порошков титана и алюминия в шаровой мельнице РМ 400 в течение 4 часов. Затем осуществлялось прессование с помощью гидравлического пресса и спекание при температуре $T = 1400^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в вакууме с остаточным давлением 1.3 Па. Размер порошинок составлял 20–50 мкм. Образцы имели форму параллелепипеда (далее, группа II) с массой 2 г.

Перед анодированием образцы химически очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне и спирте, затем тщательно промывались в дистиллированной воде и сушились. Анодирование осуществлялось в водном фторсодержащем электролите 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при комнатной температуре с использованием трехэлектродной ячейки с танталовым катодом и платиновым противозлектродом. В процессе роста оксидной пленки с помощью электронного самописца ЭРБИИ-7115 регистрировались зависимости напряжения от времени $U_a(t)$ при анодировании образцов при постоянной плотности тока (гальваностатический режим – ГСР) или зависимости плотности тока от времени $j_a(t)$ – в условиях постоянного напряжения (вольтстатический режим – ВСР). Для характеристики роста АОП в ГСР на исследуемых образцах целесообразно проводить

сравнение зависимостей $U_a(t)$, полученных при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца - I_a (мА/г). Было выполнено анодирование при постоянных значениях тока I_a , равных 70, 100 и 135 мА/г. Исследование кинетики роста дополнялось изучением строения поверхности полученных оксидных пленок методом атомной силовой микроскопии (АСМ) размер области сканирования изменялся в диапазоне от 4 до 25 мкм² с учетом неоднородного рельефа поверхности образцов.

Анализ кинетических зависимостей $U_a(t)$ и $I_a(t)$ для различных режимов анодирования позволил определить оптимальные условия (значение тока или напряжения), при которых ход кривых был типичен наблюдаемому при формировании самоорганизованных нанопористых анодных оксидов (рисунки 1, 2). На рисунке 1 представлены кривые $I_a(t)$, зарегистрированные при вольтстатическом анодировании образцов группы II в сравнении с аналогичными данными, полученными для образцов группы I. Видно, что для образцов группы I стационарное значение тока $I_{a, \text{стат}} = 160$ мА/г ($U_a = 15$ В) и $I_{a, \text{стат}} = 190$ мА/г ($U_a = 20$ В) примерно в десять раз больше соответствующих значений для образцов группы II (13.5 мА/г и 15.9 мА/г).

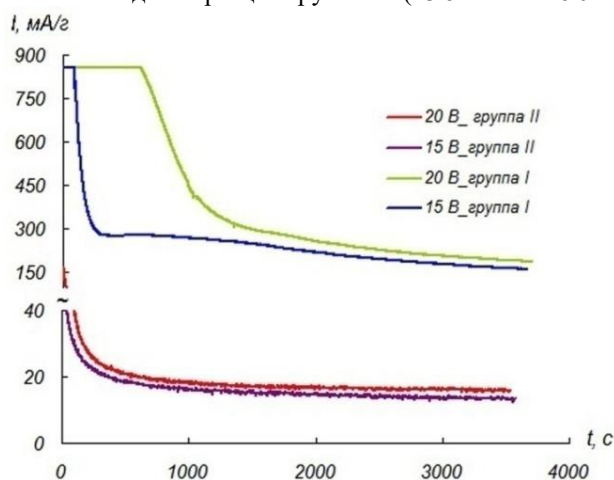


Рисунок 1 – Кривые $I_a(t)$, полученные при ВСП-анодировании образцов TiAl группы I и II в электролите 10% $H_2SO_4 + 0.15\%$ HF при различных значениях напряжения U_a : 15 и 20 В в течение $t_a = 60$ мин

На втором этапе было выполнено анодирование образцов группы II при постоянных значениях тока I_a , равных 70, 100 и 135 мА/г (рисунок 2), выбор которых был сделан исходя из оптимальных условий гальваностатического процесса, установленных ранее для образцов группы I [3, 7].

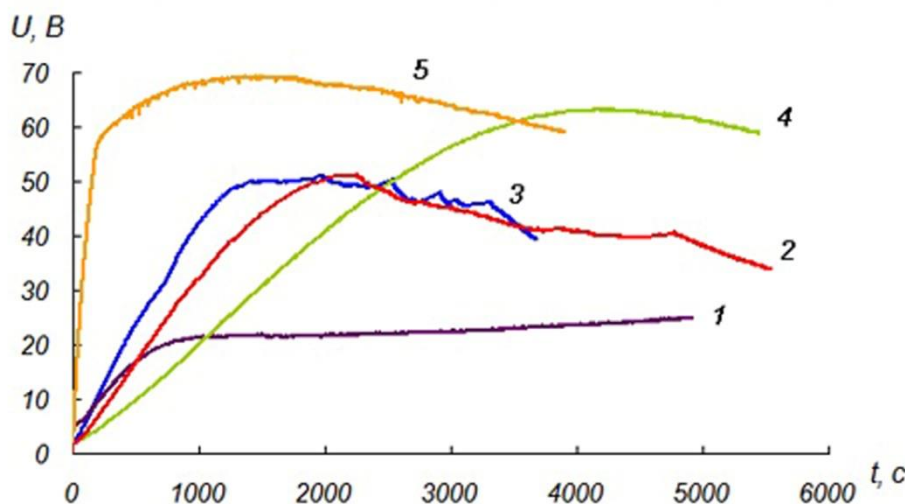


Рисунок 2 – Кривые $U_a(t)$, полученные при анодировании образцов TiAl группа I (кривая 1) и группа II (кривые 2–5) в электролите 10% $H_2SO_4 + 0.15\%$ HF при различных значениях тока I_a : 1 – 860 мА/г ($t_a = 85$ мин); 2 – 100 мА/г ($t_a = 90$ мин); 3 – 135 мА/г ($t_a = 60$ мин); 4 – 70 мА/г ($t_a = 90$ мин); 5 – 70 мА/г ($t_a = 60$ мин), предварительно ВСП-анодирование $U_a = 30$ В ($t_a = 60$ мин)

Следует отметить, что общий ход всех зависимостей $U_a(t)$ соответствует характерному для формирования самоорганизованных нанопористых АОП [3]. На начальном этапе происходит рост плотного (барьерного) оксидного слоя, что вызывает увеличение напряжения анодирования, затем имеет место замедление роста U_a , связанное с началом процесса локального растворения барьерного слоя и началом образования пор ($U_{a, \text{макс}}$), и, наконец, самоорганизация пор, с наступлением которой напряжение стабилизируется и происходит стационарный рост пористого слоя. Все зависимости, полученные для образцов группы II имеют большие

значения $U_a^{\text{макс}}$ в интервале от 50 до 63 В, в сравнении с образцами группы I. Также наблюдается увеличение времени выхода в стационарный режим. Следует также отметить, что при всех использованных значениях тока к концу процесса анодирования образцов группы II имеет место увеличение температуры электролита на 8–18 °С (за 1–1.5 ч).

Для образца предварительно анодированного при 30 В (1 ч), а затем в ГСР при 70 мА/г (рисунок 2, кривая 5) в первые 3 минуты оксидирования отмечается линейный рост напряжения (до ≈ 58 В), затем замедление роста и выход к $U_{\text{макс}} \approx 69$ В, затем снижение напряжения до 59 В до окончания процесса. При этом наблюдается разогрев электролита с 20 до 40 °С.

Далее было выполнено изучение морфологии поверхности образцов методом АСМ (рисунок 3). Необходимо отметить, что поскольку на многих участках поверхности образцов группы II наблюдается крайне неоднородный рельеф, то для сканирования поверхности выбирались наиболее однородные участки. Как видно из рис.3 а, на поверхности микрочастиц наблюдается наличие «полос» толщиной в диапазоне 40–90 нм, которые, в свою очередь, состоят из совокупности более мелких образований размером также от 40 до 90 нм (рисунок 3 б).

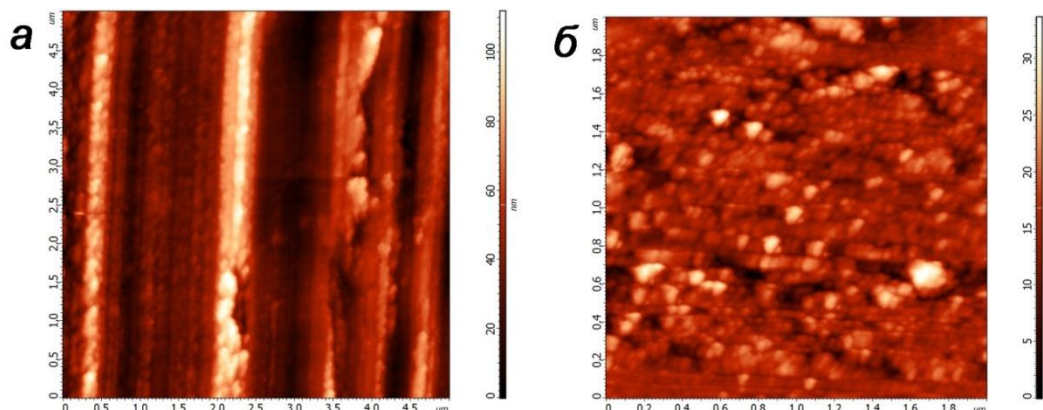


Рисунок 3 – АСМ-изображения поверхности образцов группы II до анодирования при разных увеличениях

После ВСР-анодирования (при 20 В) происходит изменение рельефа поверхности (рис. 4а). Выявляется присутствие пористой АОП с диаметром пор от 20 до 80 нм (вставка рисунок 4а). Отсюда следует, что анодирование в течение 1 часа при $U_a = 20$ В приводит к формированию нанопористой АОП на поверхности образцов группы II, в то время как оксидирование образцов группы I в аналогичных условиях способствует образованию оксидного слоя, покрытого многочисленными трещинами, наблюдаются лишь отдельные выходы пор диаметром 30–40 нм [3].

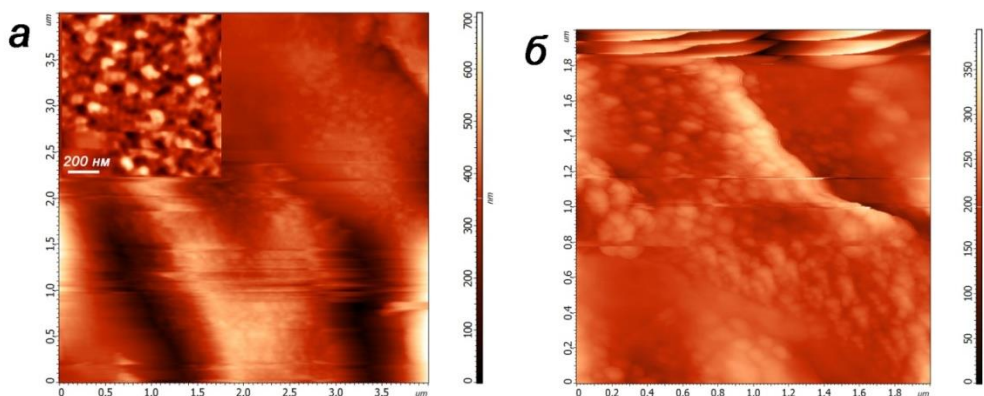


Рисунок 4 – АСМ-изображения образцов алюминиды титана: а) после ВСР анодирования при $U_a = 20$ В, 1 ч (подъем до 20 В со скоростью 100 мВ/с); б) ГСР анодирования при $I_a = 70$ мА/г, 1.5 ч

В результате ГСР-анодирования образцов группы II при $I_a = 70$ мА/г в течение 1.5 часов (рисунок 4б) также отмечается изменение рельефа поверхности, наблюдается присутствие слабоупорядоченных пор диаметром в диапазоне от 40 до 70 нм, что хорошо соответствует значениям, полученным в гальваностатических условиях для группы I.

Выводы

Методом АСМ установлено, что для образцов группы II характерна неоднородная структура микрочастиц, представленная совокупностью слоев наноразмерной толщины, состоящих из более мелких образований размером от 40 до 90 нм. В процессе анодирования образцов группы II при всех использованных условиях имеет место заметный рост температуры электролита, ограничивающий время анодирования. Показано, что анодирование при комнатной температуре в оптимальных условиях как вольтстатического ($U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч)

так и гальваностатического ($I_a = 70$ мА/г, $t_a = 1.5$ ч) режима приводит к формированию на поверхности образцов TiAl (группа II) наноструктурированной оксидной пленки, характеризующейся присутствием слабоупорядоченных пор с диаметрами в диапазоне от 25 до 70 нм. Таким образом, предложенная анодная модификация в водном фторсодержащем электролите применима для наноструктурирования поверхности спеченных порошков алюминиде титана с различным размером микрочастиц.

Литература:

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. *Титановые сплавы. Состав, структура, свойства*. М. : ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
2. Leyens C., Peters M. *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 532 p.
3. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al. *Уч. зап. ПетрГУ. Сер. Естественные и технические науки*. 2015, т. 147, № 2. с. 81–86.
4. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан-алюминий. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2016, № 9, с. 54–62.
5. Степанова К.В. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве титан-алюминий : дисс. канд. тех. наук : 01.04.07. Петрозаводск, 2016, 162 с.
6. Яковлева Н.М. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Часть 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки Ti и его сплавах / Н. М. Яковлева [и др.]. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, с. 6–27.
7. Степанова К.В. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Структура и свойства нанопористых анодных оксидных пленок на алюминиде титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2019, т. 21, № 1. с. 135–145.

ELECTROCHEMICAL ANODIZING OF SINTERED POWDERS OF TITANIUM ALUMINIDE

Stepanova K. V.¹, Kokatev A. N.¹, Yakovleva N. M.¹, Pyachin S. A.², Vlasova N. M.³

¹ Petrozavodsk state university

33, Lenin ave., 185910, Petrozavodsk, Russia

² Pacific national university

136, Tihookeanskaya st., 680035, Khabarovsk, Russia

³ Institute for Materials Science, KhSC FEB RAS

153, Tihookeanskaya st., 680042, Khabarovsk, Russia

e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru

Abstract. The article is devoted to the study of the nano-structured oxide films formation by electrochemical anodizing of sintered γ -TiAl powders samples in water solution of 10 % H_2SO_4 + 0.15 % HF. The influence of the powder microparticles size and sintering conditions on the growth and structure of oxide films was investigated. Using atomic force microscopy, it was found that the samples of sintered TiAl powders with a microparticles size from 20 to 50 μm are characterized by an inhomogeneous structure, represented by a set of nano-sized layers consisting of smaller particles from 40 to 90 nm in size. It is shown that anodizing at room temperature under optimal conditions of both the potentiostatic ($U_a = 20$ V, $t_a = 1$ h) and galvanostatic ($I_a = 70$ mA/g, $t_a = 1.5$ h) modes leads to the formation of oxide films on the surface of TiAl powder microparticles, which characterized by the presence of weakly ordered pores with diameters from 25 to 70 nm. Thus, the proposed anodic modification in an aqueous fluorine-containing solution is applicable for nano-structuring the surface of sintered TiAl powders with different sizes of microparticles.

Keywords: electrochemical anodizing, titanium aluminide, oxide films.

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДЛЯ СИНТЕЗА
НАНОСПЛАВОВ Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-Co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh**

Гладышева М.В.¹, Плюснин П.Е.², Шубин Ю.В.², Комаров В.Ю.²,
Ведагин А.А.³, Корнев С.В.²

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
¹ ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск 630090

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им.
А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
² Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
³ Проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Новосибирская обл., 630090
e-mail: m.gladysheva@g.nsu.ru

Аннотация. Получены и охарактеризованы три серии новых двойных комплексных солей (ДКС) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}(\text{NO}_2)_6]_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_3]$, $[\text{M}'(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}''(\text{NO}_2)_4]$ где $\text{M}=\text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$; $\text{M}'=\text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$ и $\text{M}''=\text{Pd}, \text{Pt}$ – предшественников для синтеза наносплавов. Соединения исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Кристаллическое строение ДКС установлено методом РСА. Проведено детальное исследование термического поведения соединений в различных газовых атмосферах. Установлено, что конечными продуктами термолитического разложения в восстановительной атмосфере являются наносплавы металлов, входящих в состав ДКС. В окислительной атмосфере конечными продуктами являются смеси оксидных фаз исходных металлов. Показана возможность получения мелкодисперсных частиц твердых растворов с различным соотношением металлов в системах Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-Co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh. Методами РФА и ПЭМ исследован фазовый состав и морфология полиметаллических частиц, полученных путём термического разложения предшественников, в том числе и нанесённых на поверхность оксидных носителей. Активность и стабильность приготовленных каталитических композиций в системах Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Rh-Ir, Pd-Rh-Ru исследованы в модельных реакциях окисления СО и гидрогенолиза С-С связи.

Ключевые слова: двойные комплексные соли, наносплавы, палладий, родий, иридий, рутений, платина, кобальт, хром, термический анализ, РФА, РСА.

Современные трехмаршрутные катализаторы нейтрализации автомобильных выхлопных газов (*three-way catalysis* – TWC) содержат в качестве активных компонентов мелкодисперсные металлические частицы Pd и Rh. Такие катализаторы работают в условиях высоких температур отработавших газов, достигающих 800 °С и выше. При этом в процессе работы катализатора, происходит укрупнение частиц палладия, а также диффузия родия в форме ионов Rh^{3+} с поверхности вглубь носителя. Эти процессы приводят к потере активности катализатора и, как следствие, к снижению ресурса TWC-конвертора. Решением проблемы может служить применение, в качестве активного компонента, биметаллических наносплавов, позволяющих повысить термическую стабильность катализатора [1, 2].

Перспективным подходом для создания таких катализаторов на основе сплавных металлических частиц является термолитическое разложение специально приготовленных многокомпонентных соединений-предшественников, нанесённых на поверхность носителя. В качестве таких предшественников могут выступать двойные комплексные соли (ДКС), в которых компоненты сплава «перемешаны» на молекулярном уровне и имеют максимально близкие взаимные расстояния, что способствует формированию, в процессе термического разложения, гомогенных частиц твёрдого раствора. Наличие в составе ДКС лигандов, проявляющих восстановительные свойства, позволяет проводить процесс при сравнительно низких температурах – 250-400 °С, что обеспечивает возможность получения сплава в форме наноразмерных частиц (наносплавов). Недостатком методики является низкая растворимость большинства ДКС, что затрудняет нанесение необходимого количества активного компонента на поверхность носителя методом пропитки по влажностности. Актуальной задачей является поиск новых предшественников, позволяющих получать наносплавы металлов, проявляющих активность в процессах окисления СО и углеводородов, восстановления окислов азота (Rh-Pd, Ru-Pd, Ru-Rh-Pd и т.д.).

В работе представлены результаты исследования трёх серий новых ДКС, содержащих в своём составе в качестве катиона амминные комплексы металлов платиновой группы. Изоструктурность ДКС в пределах каждой серии позволяет синтезировать предшественники с различным соотношением металлов в составе и в дальнейшем при их термолитическом разложении получать полиметаллические наносплавы с заданным соотношением компонентов. Логическим продолжением наших работ по созданию биметаллических композиций на основе Pd-Rh для применения в TWC [2] является исследование серии твердых растворов ДКС $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}]_2$.

$x(\text{NO}_2)_6]_2$, где $x=0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$, для создания триметаллических наносплавов Pd-Ir-Rh, закреплённых на поверхности оксидных носителей.

Двойные комплексные соли, содержащие в составе оксалатные комплексы ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), как правило, обладают высокой растворимостью [3, 4], при этом присутствие оксалатных лигандов, обладающих высокими восстановительными свойствами, приводит к получению сплавных наноразмерных частиц при температурах ниже 400 °С. Сочетание этих свойств позволяет использовать следующую серию ДКС $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2][\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Cr}$, в качестве удобных предшественников для получения наносплавов, в том числе нанесённых на поверхность различных носителей.

Для создания би- и полиметаллических наносплавов, содержащих Ru была предложена серия ДКС и их твердых растворов с общей формулой $[\text{M}'(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}''(\text{NO}_2)_4]$, где $\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$ и $\text{M}'' = \text{Pd}, \text{Pt}$.

Синтезы новых двойных комплексных солей в водных растворах протекают с высоким выходом, за исключением ДКС оксалатной серии ($\eta=50-65\%$), вследствие хорошей растворимости этих комплексов. Все синтезированные ДКС и их твёрдые растворы исследованы набором физико-химических методов анализа (РСА, РФА, СТА, элементный анализ, ИК-спектроскопия). Для большинства полученных ДКС методом РСА установлено кристаллическое строение (рисунок 1).

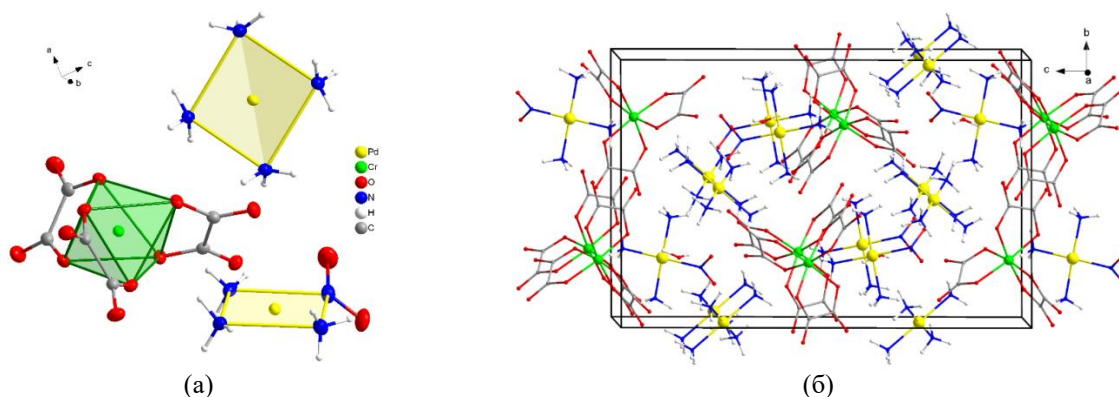


Рисунок 1 – Кристаллическая структура $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{NO}_2][\text{CrOx}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$: (а) структурные единицы ДКС; (б) общий вид в направлении оси X

Структурными элементами во всех случаях являются комплексные катионы и анионы, сохраняющие свои геометрические характеристики, что подтверждается данными ИК-спектроскопии. Изоструктурность синтезированных ДКС в пределах серии подтверждена методом РФА (рис.2). Полученные данные позволили синтезировать твердые растворы ДКС с различным соотношением металлов в составе.

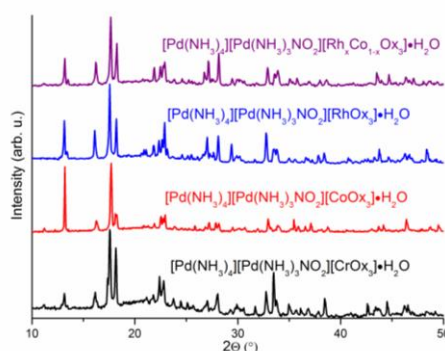


Рисунок 2 – Экспериментальные дифрактограммы оксалатной серии ДКС

Термолиз ДКС и их твердых растворов, как правило, протекает в несколько ступеней и заканчивается в инертной и окислительной атмосферах при температурах около 600 °С. Проведение процесса термолиза в восстановительной атмосфере приводит к значительному снижению начальной и конечной температуры разложения и позволяет получать наносплавы уже при температурах 200-300 °С. Характер термического разложения в пределах серии схож. Кривые термического анализа с масс-спектрометрическими кривыми анализа выделяющихся газов ДКС $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ в восстановительной атмосфере представлены на рис. 3. ДКС $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ разлагается в 4 ступени в температурном диапазоне 150-270 °С. Первая ступень протекает в интервале температур 150-190 °С и сопровождается экзоэффектом. Вторая ступень протекает в температурном диапазоне 190-215 °С и также сопровождается экзоэффектом. Третья и четвертой ступени сопровождаются эндоэффектами. Основными газообразными продуктами на всех ступенях разложения являются H_2O , N_2 , N_2O , NO и NH_3 , о чём свидетельствует наличие соответствующих ионных токов в масс-спектре. Состав выделяющихся газов на каждой ступени позволяет заключить, что происходит одновременное

разложение анионной и катионной части ДКС, которое способствует образованию сплавных частиц. Конечным продуктом разложения в данном случае является двухфазная смесь твёрдого раствора на основе палладия – $\text{Pd}_{1-x}\text{Ru}_x$ (ГЦК-решетка) и твёрдого раствора на основе рутения – $\text{Ru}_{1-y}\text{Pd}_y$ (ГПУ-решетка).

На рисунке 4 представлены избранные дифрактограммы металлических порошков – конечных продуктов восстановления ДКС в атмосфере водорода. Термолиз ДКС, содержащих в составе оксалатные комплексы Cr(III), приводит к образованию композита представляющим собой смесь твердого раствора на основе палладия $\text{Pd}_{1-x}\text{Cr}_x$ ($x \leq 0.1$) и оксида хрома Cr_2O_3 . Продуктами термолиза ДКС, содержащих катионы $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, являются двухфазные системы с различным типом упаковки (ГЦК, ГПУ); с увеличением содержания Ru в составе преобладает наносплав с ГПУ решёткой.

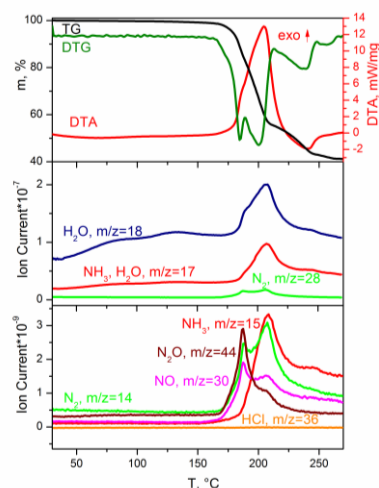


Рисунок 3 – Кривые термического анализа ДКС $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ с масс-спектрометрическими кривыми анализа выделяющихся газов в восстановительной атмосфере

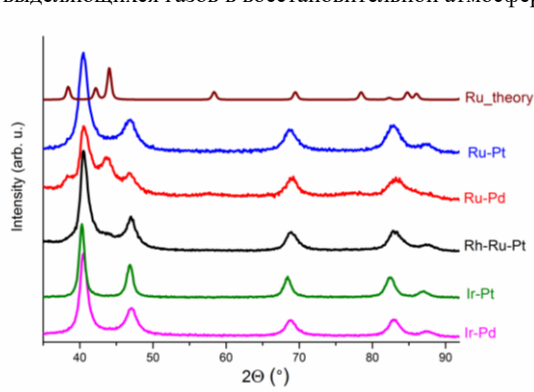


Рисунок 4 – Дифрактограммы наносплавов, полученных путём термического разложения ДКС серии $[\text{M}'(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}''(\text{NO}_2)_4]$, где $\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$ и $\text{M}'' = \text{Pd}, \text{Pt}$

На основании данных термического исследования двойных комплексных солей серии $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Ir}_x\text{Rh}_{1-x}(\text{NO}_2)_6]$ и $[\text{M}'(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{M}''(\text{NO}_2)_4]$, где $\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Ir}$ и $\text{M}'' = \text{Pd}, \text{Pt}$, были использованы для синтеза наносплавов с различным соотношением компонентов в системах Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Rh-Ir, Pd-Rh-Ru, закрепленных на поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Активность и стабильность полученных каталитических композиций исследованы в модельных реакциях окисления CO и гидрогенолиза C-C связи.

В результате проделанной работы синтезированы и исследованы три новых серии ДКС. Значительно расширен круг предшественников для создания новых функциональных и каталитически активных материалов. Показана возможность получения из синтезированных предшественников широкого круга наносплавов платиновых металлов с различным соотношением компонентов в биметаллических и триметаллических системах Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-Co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh. Изучена каталитическая активность наносплавов, нанесённых на поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-10192).

Литература:

1. Vedyagin A. A., Gavrilov M. S., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Slavinskaya E. M., Mishakov I. V., Shubin Y. V. Catalytic purification of exhaust gases over Pd-Rh alloy catalysts. *Topics in Catalysis*, 2013, № 11 (56), pp. 1008–1014.

2. Vedyagin A.A., Volodin A. M., Stoyanovskii V. O., Kenzhin R. M., Plyusnin P. E., Shubin Y. V., Mishakov I. V. Effect of Alumina Phase Transformation on Stability of Low-Loaded Pd-Rh Catalysts for CO Oxidation. *Topics in Catalysis*, 2017, № 1–2 (60), pp. 152–161.

3. Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P., Baidina I., Dalezky V., Shubin Y., Korenev S., Bogomyakov A.. Bimetallic single-source precursors $[M(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (M=Pd, Pt) for the one run synthesis of CoPd and CoPt magnetic nanoalloys. *Polyhedron*, 2011, № 7 (30), pp. 1305–1312.

4. Zadesenets A. V., Garkul I. A., Filatov E. Yu., Plyusnin P. E., Filippov T. N., Asanova T. I., Korolkov I. V., Baidina I. A., Asanov I. P., Korenev S. V. Oxalato complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as single-source precursors for bimetallic nanoalloys. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, № 1 (138), pp. 111–121.

MULTICOMPONENT COMPOUNDS THE PRECURSORS FOR THE SYNTHESIS OF NANOALLOYS Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-Co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh

Gladysheva M. V.¹, Plyusnin P. E.², Shubin Y. V.², Komarov V. Y.², Vedyagin A.A.³,
Korenev S. V.²

¹ Novosibirsk State University

¹ 2, Pirogova Str., Novosibirsk 630090, Russia

² Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS

² 3, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk 630090, Russia

³ Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

³ 5, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk 630090, Russia

e-mail: m.gladysheva@g.nsu.ru

Abstract. Three series of new double complex salts $(DCS)[Pd(NH_3)_4]_3[Ir_xRh_{1-x}(NO_2)_6]_2$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(NH_3)_3NO_2][M(C_2O_4^{2-})_3]$, $[M'(NH_3)_5Cl][M''(NO_2)_4]$ where M=Rh, Co, Cr; M'=Rh, Ru, Ir и M''=Pd, Pt the precursors for the synthesis of nanoalloys have been obtained and characterized. The compounds were studied by powder XRD, IR spectroscopy and elemental analysis. Crystal structures of the compounds have been determined by single-crystal X-ray diffraction. A detailed study of the thermal behaviour of compounds in various gas atmospheres has been conducted. Nanoalloys of metals which form the DCS are shown to be products of thermolysis in a reducing atmosphere. In an oxidizing atmosphere, the final products are mixtures of oxide phases of the source metals. The possibility of obtaining fine particles of solid solutions with different metal ratios in Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Co, Pd-Rh-Ir, Pd-Co-Rh, Pd-Rh-Ru, Pt-Rh-Ru, Pd-Pt-Rh systems is shown. The phase composition and morphology of polymetallic particles obtained by thermal decomposition of precursors, including those deposited on the surface of oxide catalytic supports, were studied using powder X-ray diffraction and HR-TEM methods. The activity and stability of prepared catalytic compositions in systems of Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Ru, Pd-Rh-Ir, Pd-Rh-Ru have been studied in model reactions of CO oxidation and C-C bond hydrogenolysis.

Keywords: double complex salts, nanoalloys, palladium, rhodium, iridium, ruthenium, platinum, cobalt, chromium, thermal analysis, powder XRD, X-ray structural analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ ОБРАЗЦОВ ИЗ СТАЛИ 15X11МФ С КОМБИНИРОВАННОЙ УПРОЧНЕННО-СТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Медников А.Ф., Тхабисимов А. Б., Дасаев М. Р., Качалин Г. В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский университет «МЭИ»

111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д.14

e-mail: TkhabisimovAB@mpei.ru

Аннотация. В работе представлены результаты эрозионных испытаний и металлографических исследований образцов из лопаточной стали 15X11МФ с диффузионным покрытием, полученным методом ионного азотирования и образцов из азотированной стали 15X11МФ с предварительно сформированным на поверхности структурированным рельефом. Исследования стойкости образцов к высокоскоростному каплеударному воздействию были проведены с использованием уникального гидроударного стенда «Эрозия-М» НИУ «МЭИ». Установлено, что использование примененного в работе азотирования позволяет увеличить относительную эрозионную стойкость стали 15X11МФ на участке с установившейся скоростью износа не менее чем в 2 раза. Выявлено, что исследуемый рельеф не пригоден для повышения стойкости к износу при выбранных параметрах каплеударного воздействия, но обладают перспективой применения при увеличении глубины азотирования и подбора других параметров лазерного воздействия. Сделан вывод о том, что модификация поверхности лопаточных сталей с использованием лазерного структурирования поверхности должна проводиться с учетом выявленных при экспериментальных исследованиях особенностей динамики разрушения каждой из них, а также с подстройкой рельефа под параметры каплеударного воздействия.

Ключевые слова: каплеударная эрозия, лазерная абляция, сталь 15X11МФ, рельеф, структурированная поверхность, модификация поверхности, диффузионное покрытие, азотирование, эрозионная стойкость

Введение

В настоящее время накоплен значительный опыт применения различных способов защиты деталей проточной части паровых турбин от каплеударной эрозии, однако задача повышения их износостойкости остается весьма актуальной. Известно большое число способов борьбы с каплеударной эрозией. Активные способы основаны на применении сепарационных устройств [1], расположенных на периферии сопловых лопаток и удалении части влаги из двухфазного потока, пассивные способы - на формировании покрытий и/или модификаций функциональных поверхностей [2-8], которые позволяют повысить стойкость материала лопаточных аппаратов, воспринимающих ударное воздействие капель, не уловленных сепарационными устройствами. Применяемые в совокупности различные способы защиты продлевают срок службы лопаток, но обладают своими недостатками, которых становится все больше в условиях растущей мировой потребности увеличения единичной мощности паротурбинного агрегата, за счет повышения начальных параметров пара и высоты лопаток последних ступеней части низкого давления турбоустановки. В связи с этим на сегодняшний день сохраняется актуальность проблемы поиска новых способов обработки поверхности лопаточных сталей для повышения их стойкости в условиях повышенных эксплуатационных нагрузок.

Одним из способов упрочнения может являться процесс модификации защищаемой поверхности за счет ее диффузионного одно- и многокомпонентного насыщения металлами и неметаллами с использованием ионно-плазменных технологий. В качестве эффективной защиты от коррозии, эрозии, а также предотвращения снижения усталостной прочности элементов энергетических турбоустановок большой интерес представляет процесс азотирования [9]. Встраиваемые в матрицу основного материала атомы азота эффективно уплотняют структуру, тем самым увеличивая твердость и «залечивая» имеющиеся дефекты.

Также перспективным методом является формирование упорядоченного рельефа на поверхности с использованием лазерного структурирования в связи с потенциально высокими скоростями создания таких поверхностей с заданными геометрическими параметрами с высокой точностью. Как было выявлено авторами ранее для образцов лопаточной стали 20X13 с сформированным структурированным рельефом [10, 11] полученные кинетические кривые эрозионного износа показали положительную динамику по сравнительной эрозионной стойкости на этапе инкубационного периода. В этом случае на поверхности образца с рельефом отмечалось частичное появление кратеров и каверн (см. рисунок 1, а).

После наблюдалось «смятие» выступов на поверхности и уменьшение их высоты практически в два раза (см. рисунок 1, б). Далее, с течением времени, происходило дальнейшее и более частое образование каверн и их слияние (см. рисунок 1, в), в связи с чем, характер разрушения поверхности образцов с рельефом начинал быть полностью идентичен разрушению поверхности образцов без рельефа. Увеличение длительности инкубационного периода, по всей вероятности, происходило за счет дробления части капельного потока искусственно образованными выступами.

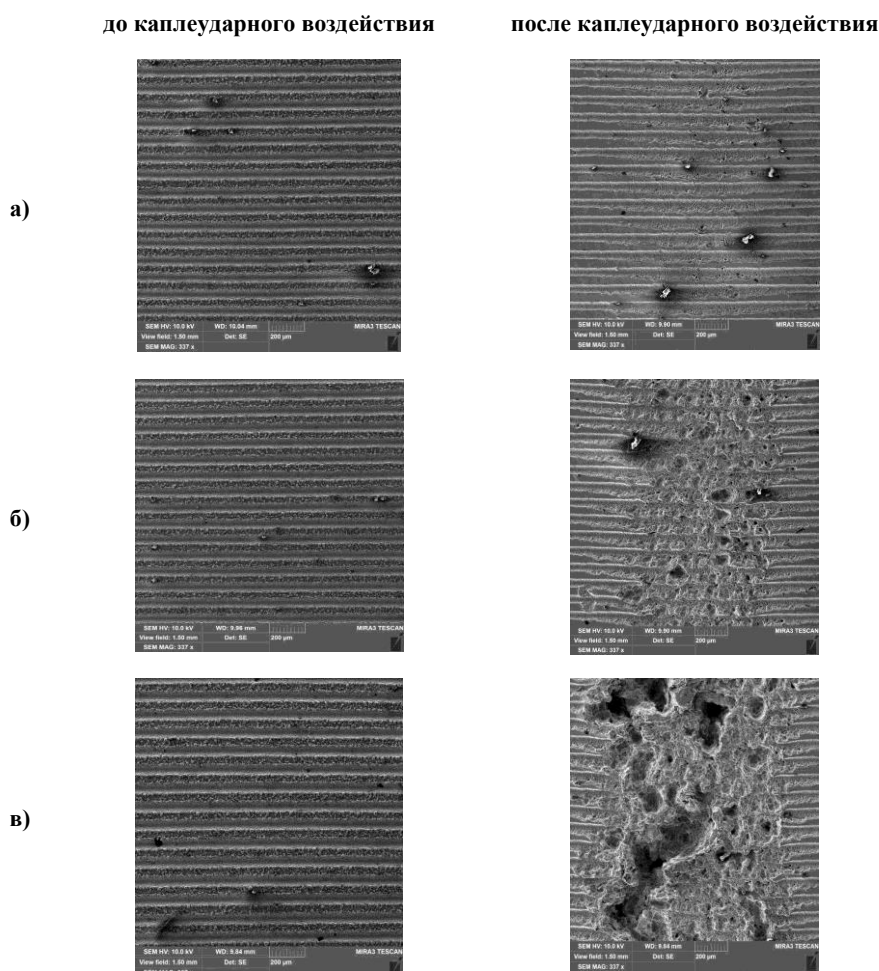


Рисунок 1 - Примеры получаемых фрактограмм поверхности образцов из стали 20X13 с рельефом до и после каплеударного воздействия при различных временах экспонирования на гидроударном стенде: а – появление кратеров и каверн; б – «смятие» выступов рельефа; в – рост числа каверн и их слияние

В связи с этим в данной работе ставилась задача определения эрозионной стойкости упрочненных образцов на примере лопаточной стали 15X11МФ за счет формирования структурированного рельефа в совокупности с азотированием поверхности с целью повышения твердости выступов, образуемых при создании рельефа. Применение данной обработки потенциально могло бы повысить способность материала лопаток противостоять разрушению вследствие высокоскоростного каплеударного воздействия.

Описание задействованного оборудования, методики проведения исследований

Для формирования упорядоченного рельефа с использованием импульсно-лазерной обработки и проведения процессов упрочнения поверхности путем диффузионного насыщения атомами азота были изготовлены экспериментальные образцы из лопаточной стали 15X11МФ.

Создание структурированного рельефа производилось с использованием лазерного комплекса FMarkNS-FB-20 (ООО «ЦЛТ», Россия) [12] на базе инфракрасного иттербиевого волоконного лазера. Выбор параметров формирования рельефа обосновывался на результатах предварительно проведенных параметрических испытаний [13, 14].

Процесс ионного азотирования образцов из стали 15X11МФ без и с структурированной поверхностью осуществлялось в вакуумной установке «Гефест+» [9, 14].

Экспериментальные исследования стойкости образцов лопаточной стали 15X11МФ к каплеударному воздействию проводились на уникальном эрозионном стенде «Эрозия-М» НИУ «МЭИ» [15]. Исследования эрозионной стойкости проводились при скорости соударения образцов $C_{уд} = 300$ м/с с каплями жидкости $d_k = 800$ мкм, согласно ГОСТ 23.219-84 [16]. В результате были получены кинетические кривые эрозии, построенные в координатах унос массы с образца (Δm , г) и время испытаний (t , мин). Потерю массы образца вычисляли по формуле:

$$\Delta m_i = m_0 - m_i,$$

где m_0 – первоначальная масса образца, г; m_i – масса образца после эксперимента, г; i – номер эксперимента.

Результаты и обсуждение

Процесс азотирования поверхности проводили для двух типов образцов – без рельефа и с предварительно сформированным структурированным рельефом (см. рисунок 2).



Рисунок 2 - Внешний вид образцов стали 15X11МФ без модификации (а), с азотированием (б) и с структурированной поверхностью с последующим азотированием (в)

Микротвердость образцов из стали 15X11МФ без покрытия составила 277 ± 20 HV_{0,1}; для образцов с азотированием 1076 ± 20 HV_{0,1}. Шероховатость поверхности образцов без рельефа после процесса азотирования составила $R_a = 0,7$ мкм.

На растровом электронном микроскопе Tescan Mira3 LMU были получены изображения металлографических шлифов образцов с различными вариантами обработки поверхности. После получения изображений шлифов были проведены замеры глубины азотирования поверхности, а также сняты размеры полученного рельефа, такие как ширина выступов и впадин, а также их глубина. Геометрические параметры полученного рельефа: глубина впадины (высота выступа) – 50 мкм; ширина выступа – 70 мкм; ширина впадины – 30 мкм. Направление бороздок - продольное. Глубина азотирования поверхности образцов составила 50-60 мкм. Процесс азотирования на образцах с рельефом (см. рисунок 3) был произведен на высоту выступов рельефа, таким образом, структурированная поверхность была модифицирована полностью, а также вглубь основного материала с плавным градиентом изменения микротвердости по глубине (см. рисунок 4).

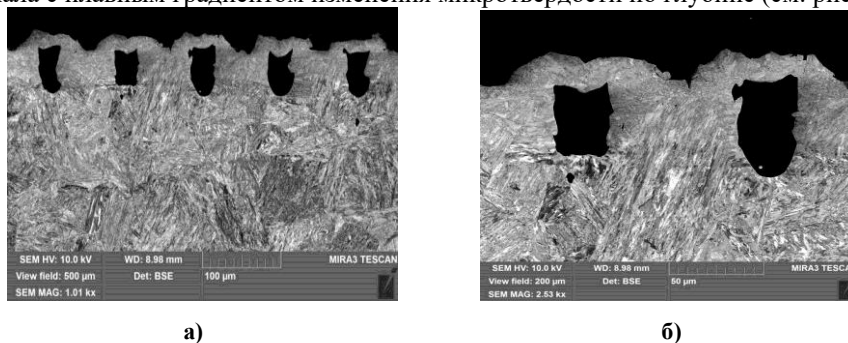


Рисунок 3 – Микроструктура поверхностного слоя образца из стали 15X11МФ

с структурированной поверхностью с последующим азотированием: а – общий вид поверхностного слоя; б – зона перехода упрочненного рельефа к основному материалу образца

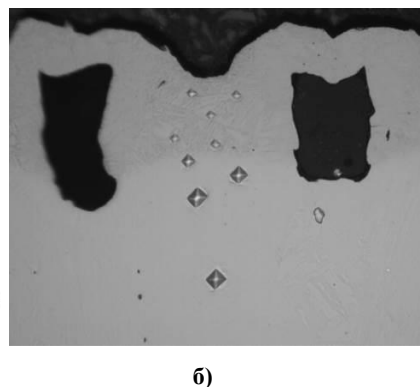
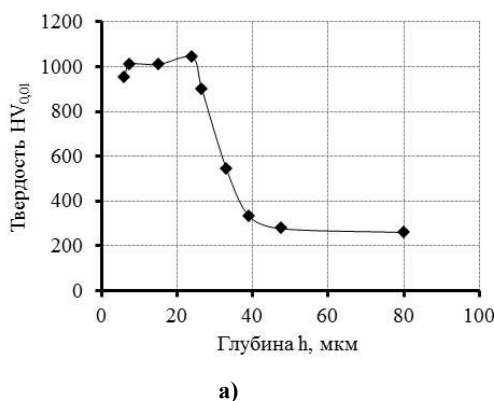


Рисунок 4 – Изменение микротвердости по Виккерсу HV_{0,01} по глубине поверхностного слоя образца из стали 15X11МФ с структурированной поверхностью с последующим азотированием: а – зависимость изменения микротвердости от глубины; б – отпечатки индентора на поперечном шлифе образца после измерений

Для условий проводимых исследований процесс диффузионного насыщения поверхности на определённую глубину в основном зависит от времени азотирования. Модифицированный азотированный приповерхностный слой обладает микротвердостью практически в 4 раза превышающую микротвердость материала подложки. Переход от повышенной микротвердости азотированного слоя к микротвердости подложки плавный, но имеет ступеньку (см. рисунок 5), которая согласуется с высотой азотированных выступов рельефа. Данное обстоятельство возможно происходит вследствие того, что диффузионное насыщение азотом происходит локально, применительно к каждой отдельной бороздке (на поперечном шлифе

– выступу), в отличие от необработанной поверхности. Поэтому процесс обработки происходит более насыщенно в связи с большей удельной плотностью энергии, взаимодействующей с поверхностью.

Испытания образцов из стали 15X11МФ без и с различными вариантами модификации поверхности на стойкость к каплеударной эрозии проводились при параметрах воздействия близких к условиям эксплуатации и приводящих к максимально возможному износу, а именно: скорость соударения капли с образцами $C_{уд} = 300$ м/с, диаметр капель жидкости $d_k = 800$ мкм. На рисунке 5 приведены полученные кинетические кривые эрозионного износа образцов стали 15X11МФ без модификации, с азотированием и с структурированной поверхностью с последующим азотированием.

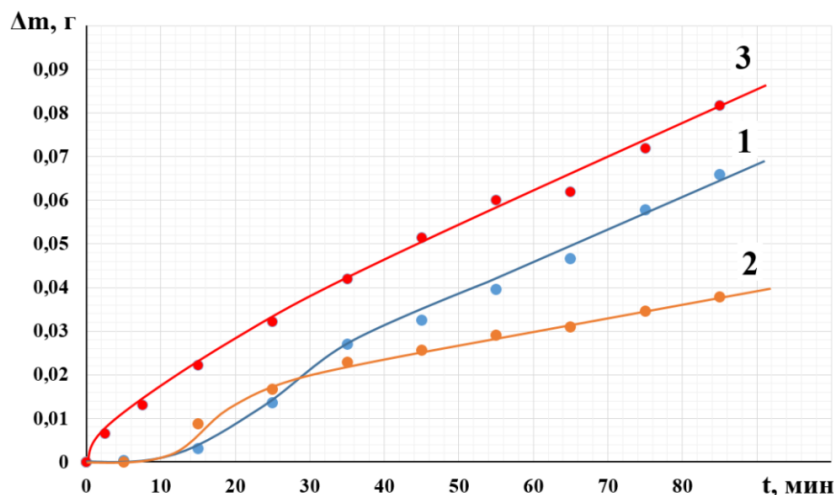


Рисунок 5 - Кривые эрозионного износа образцов стали 15X11МФ без модификации (1), с азотированием (2) и с структурированной поверхностью с последующим азотированием (3)

Анализ полученной кинетической кривой эрозионного износа для образцов стали 15X11МФ с структурированной поверхностью с последующим азотированием показала, что на начальном этапе износа первоначальный унос массы с данных образцов характеризуется резкой «ступенькой», с последующим повторением кинетики износа, как у образцов без рельефа. Возникновение «ступеньки» вследствие быстрого разрушения сверхтвердых выступов рельефа приводит к соответствующей отрицательной динамике по сравнительной эрозионной стойкости. Полученные результаты показали, что выбранные параметры рельефа не пригодны для повышения стойкости к износу при выбранных параметрах каплеударного воздействия, но обладают перспективой применения при увеличении глубины азотирования и подбора других параметров рельефа.

Заключение

1. В результате выполнения работы было создано несколько вариантов образцов лопаточной стали 15X11МФ с упрочненной поверхностью, путем лазерного структурирования поверхности и ее модификации посредством ионного азотирования. Проведен комплекс эрозионных испытаний и металлографических исследований полученных образцов. Выявлена эрозионная стойкость рассмотренных способов упрочнения.

2. Использование примененного в работе азотирования не увеличивает длительность инкубационного периода процесса каплеударной эрозии стали 15X11МФ, но позволяет увеличить относительную эрозионную стойкость на участке с установившейся скоростью износа не менее чем в 2 раза.

3. Использование азотирования с предварительным структурированием поверхности снижает длительность инкубационного периода процесса каплеударной эрозии стали 15X11МФ, а также снижает относительную эрозионную стойкость на участках с максимальной и установившейся скоростями эрозии.

4. Установлено, что азотирование только выступов рельефа без модификации подложки далее по глубине приповерхностного слоя не позволяет улучшить стойкость к каплеударной эрозии образцов стали 15X11МФ.

5. Выбранные параметры рельефа не пригодны для повышения стойкости лопаточной стали 15X11МФ к износу при выбранных параметрах каплеударного воздействия, но обладают перспективой применения при увеличении глубины азотирования и подбора других параметров рельефа.

6. Модификация поверхности лопаточных сталей с использованием лазерного структурирования поверхности должна проводиться с учетом выявленных при экспериментальных исследованиях особенностей динамики разрушения каждой из них, а также с подстройкой рельефа под параметры каплеударного воздействия.

Благодарности

Результаты работы получены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых No. МК-3377.2019.8. (Соглашение № 075-15-2019-334 от 11.06.2019г.)

Литература:

1. Kachalin G V, Mednikov A F, Tkhabisimov A B, Zhukova E A State-of-the art, problems and methods to improve erosion resistance of materials used for manufacturing of turbines. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2016, vol. 7 (5), pp. 955-63.
2. Wei Su, Ti Zhou, Peng Zhang, Hong Zhou, Hui Li, Qi Sui Effect of the orientation of laser stripes on the abrasion resistance of biomimetic laser textured surfaces. *Optics and Laser Technology*, 2018, vol. 107, pp. 380-388.
3. Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., Boinovich L.B. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 332, pp. 513-517.
4. Khan M.A., Duraiselvam M., Panwar S.S., Jena T., Dhineshkumar S.R. Thermo-mechanical characterization of laser textured LaMgAl11O19/YSZ functionally graded thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 321, pp. 146-155.
5. Gulyaev I., Kuzmin V., Kornienko E., Vashchenko S., Sergachev D. Microstructure Formation Properties of ZrO2 Coating by Powder, Suspension and Liquid Precursor Plasma Spraying. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 11, pp. 430-435.
6. Ghadami F., Aghdam A.S.R. Improvement of high velocity oxy-fuel spray coatings by thermal post-treatments: A critical review. *Thin Solid Films*, 2019, vol. 678, pp. 42-52.
8. Mann B. S., Vivek A. HVOF coating and surface treatment for enhancing droplet erosion resistance of steam turbine blades. *Wear*, 2003, vol. 254 (7-8), pp. 652-667.
9. Kachalin G.V., Mednikov A.F., Tkhabisimov A.B., Lebedeva, A.I. Fatigue tests results of blade steels with modified surface. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, vol. 891 (1), article number 012337.
10. Tkhabisimov A.B., Mednikov A.F., Dasaev M.R., Zilova O.S., Burmistrov A.A. The research results of the structured surface relief parameters and properties influence on the blade steel resistance to solid or liquid particles impacts. *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 19 (5), pp. 2027-2029.
11. Tkhabisimov A.B., Mednikov A.F., Dasaev M.R. Laser emitting parameters influence during the formation of a regulated micro -/ nanoscale relief to change the steel surface properties. *Natural and Technical Sciences*, 2018, vol. 2, pp. 274 – 282.
12. Tkhabisimov A.B., Mednikov A.F., Dasaev M.R. On influence of laser radiation parameters in the formation of ordered micro-/nanoscale relief on the change of steel damage properties. *Natural and technical sciences*, 2018, vol. 12, pp. 274-283.
14. Kachalin G V, Mednikov A F, Tkhabisimov A. B. Possibilities of the application of ion-plasma technologies to improve the wear resistance of the functional surfaces of power equipment elements. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 2014, vol. 186, pp. 729-37.
15. Mednikov A.F., Tkhabisimov A.B., Sidorov S.V., Zilova O.S., Burmistrov A.A. On improvement of erosion resistance of titanium parts fabricated by 3D-printing using DLC coating. *International journal of innovative technology and exploring engineering (IJITEE)*, 2019, vol. 8 (7), pp. 2385-2390.
16. ГОСТ 23.219-84 Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытаний на износостойкость материалов при гидроэрозионном изнашивании.

RESULTS OF 15KH11MF STEEL SAMPLESWITH COMBINED HARDENED-STRUCTURED SURFACE EROSION TESTS

Mednikov A. F., Tkhabisimov A. B., Dasaev M. R., Kachalin G. V.
National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
111250, Russian Federation, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 14
email: TkhabisimovAB@mpei.ru

Abstract. The paper presents the results of erosion tests and metallographic studies of specimens made of 15KH11MF blade steel with a diffusion coating obtained by ion nitriding and specimens of 15KH11MF nitrided steel with a structured relief pre-formed on the surface. Studies of the resistance of samples to high-speed droplet impact were carried out using a unique test rig "Eroziya-M" NRU "MPEI". It has been established that the use of nitriding used in the work makes it possible to increase the relative erosion resistance of 15KH11MF steel in the area with a steady wear rate by at least 2 times. It was revealed that the studied relief is not suitable for increasing the wear resistance at the selected parameters of droplet impact action, but they have the prospect of using with an increase in the nitriding depth and the selection of other parameters of laser action. It is concluded that the modification of the surface of blade steels using laser structuring of the surface should be carried out taking into account the features of the fracture dynamics of each of them revealed in experimental studies, as well as with the adjustment of the relief to the parameters of droplet impact.

Keywords: water droplet erosion, laser ablation, 15KH11MF blade steel, relief, structured surface, surface modification, diffusion coating, nitriding, erosion resistance

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ Co-Pt, Ni-Pt ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВОЛОКОН

Попов А.А.¹, Шубин Ю.В.¹, Бауман Ю.В.², Плюснин П.Е.¹, Шарафутдинов М.Р.³, Мишаков И.В.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук»

¹Пр. Академика Лаврентьева 3, Новосибирск, Россия, 630090

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

²Пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук»

³ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, Россия, 630128

e-mail: aropov@niic.nsc.ru

Аннотация. Разработана простая и удобная методика получения пористых наносплавов Co-Pt и Ni-Pt в широкой области составов. В основе методики лежит термолиз в восстановительной атмосфере специально синтезированных многокомпонентных микрогетерогенных предшественников, получаемые совместным быстрым осаждением комплексных солей металлов. Синтезированные сплавы характеризуются трехмерной сетчатой структурой, образованной перемычками сечением 50-150 нм. В условиях *insitu* с использованием высокотемпературной методики рентгенофазового анализа изучены процессы образования неупорядоченных твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Pt}_x$ и $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ и формирования упорядоченной сверхструктуры для интерметаллидов CoPt, CoPt_3 , NiPt. Приготовленные образцы испытаны в качестве катализаторов в реакции разложения этилена с получением углеродных наноструктурированных волокон (УНВ). Полученный углеродный материал характеризуется большой удельной поверхностью (200-250 м²/г) и высокой морфологической однородностью.

Ключевые слова: кобальт, платина, никель, пористые наносплавы, углеродные наноструктурированные волокна.

Биметаллические наносплавы обладают свойствами, отличными от монометаллических аналогов и имеют широчайшее применение в различных областях, например, в медицине (магнитная гипертермия, целенаправленная доставка лекарств). Они также демонстрируют ряд интересных физических свойств: проявляют плазмонный резонанс, в ряде случаев демонстрируют анизотропные магнитные свойства, могут выступать в качестве детекторов водорода. Наибольшее число публикации посвящено каталитическим свойствам наносплавов.

Для получения сплавов, в том числе нанесенных на поверхность носителя, разработано множество методик. Управление условиями синтеза, в свою очередь, может приводить к образованию различных трехмерных структур, таких как нанокубы, сплавные нанопроволоки, наностержни, наноклетки, нанодрузы, core-shell частицы. Среди данных структур выделяются пористые сплавы, которые могут стать перспективными материалами за счет своих свойств, таких как большая активная поверхность, низкая плотность, большое число активных сайтов, высокая проводимость и разветвленная сеть каналов, способствующая диффузии ионов [1,2]. Другой особенностью пористых сплавов является доступная поверхность, поскольку в большинстве методик синтеза отсутствует необходимость использования поверхностно-активных веществ для стабилизации сплавов. Особыми свойствами сплавов платиновых металлов с пористой структурой является стабильность, стойкость к коррозии и способность катализировать различные химические процессы. Варьируя соотношение компонентов и условия синтеза биметаллического пористого катализатора, можно менять его морфологию и поверхность частиц, а также управлять активностью сплавного катализатора.

Одним из способов повышения каталитической активности пористых сплавов является формирование в их кристаллической решетке упорядоченной сверхструктуры (образование интерметаллидов). При этом происходит изменение электронных свойств поверхности сплава, что может привести к повышению каталитической активности интерметаллида по сравнению с неупорядоченным аналогом [3]. Тем не менее, получение и использование таких катализаторов в промышленно важных процессах на данный момент остается нерешенной задачей.

Одним из процессов, в котором пористые наносплавы платиновых металлов могут являться активными катализаторами, является синтез УНВ каталитическим разложением углеводородов на металлических катализаторах, известный в литературе как CCVD – Catalytic Chemical Vapor Deposition [4]. Известно, что кобальт и никель могут выступать катализаторами данного процесса, а сплавление указанных металлов с другими позволяет дополнительно повысить их активность [5,6]. Поскольку структурный тип углеродного продукта и его текстурные характеристики определяются условиями реакции, составом и морфологией используемого катализатора [7], разработка новых эффективных катализаторов для синтеза УНВ с желаемыми физико-

химическими и структурными характеристиками представляется актуальной научной проблемой современного катализа и материаловедения.

В данной работе с использованием восстановительного термолитза специально приготовленных соединений-предшественников были синтезированы пористые наносплавы Co-Pt и Ni-Pt с различной степенью упорядочения. Исходными предшественниками выступали микрогетерогенные смеси комплексных солей, которые получали соосаждением в неравновесных условиях аминокомплексов металлов $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ацетоне. При этом достигается высокая степень перемешивания компонентов, что облегчает дальнейшее образование сплавов. Это было подтверждено исследованиями электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ/ЭДС) (рис. 1). Было приготовлено два образца Co-Pt с соотношением металлов 1:1. Первый образец (рис. 1а) представлял собой механическую смесь комплексных соединений кобальта и платины, второй – микрогетерогенную смесь (рис. 1б). Размер областей, обогащенных платиной, в первом случае составил 10-30 мкм, во втором – менее 5 мкм.

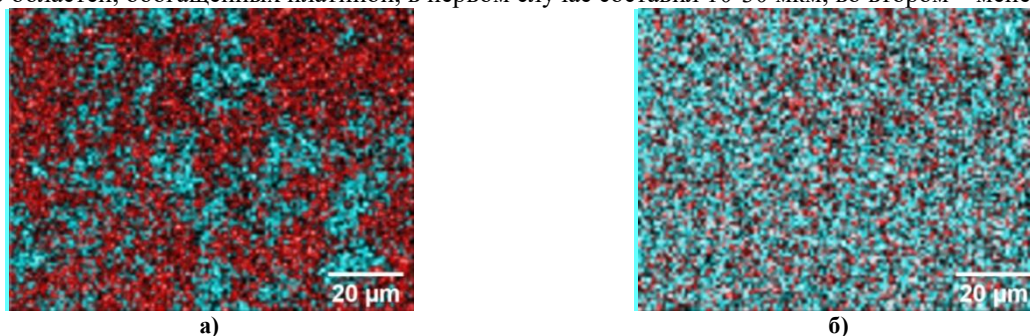


Рисунок 1 – СЭМ/ЭДС изображения предшественников (Co:Pt = 1:1): а) механическая смесь $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ комплексных солей; б) микрогетерогенная смесь. Красный и синий цвета обозначают области, обогащенные платиной и кобальтом, соответственно

Исследование разложения предшественников Co-Pt и Ni-Pt методом рентгенофазового анализа *in situ* показало, что процессы формирования пористых наносплавов в обеих системах протекают подобно (рис. 2). При нагревании предшественника в водороде при 120 °С происходит разложение соли платины и образование рефлексов металлической платины. Затем происходит разложение соли кобальта в интервале температур 150-250 °С (или соли никеля при 150-270 °С) с образованием промежуточного соединения NH_4CoCl_3 (в случае никеля – изоструктурного соединения NH_4NiCl_3). Отсутствие рефлексов металлического кобальта может говорить о том, что металл находится либо в рентгеноаморфной форме, либо в виде ультрадисперсных (< 3 нм) частиц. Рефлексы металлического никеля, тем не менее, фиксируются на дифрактограмме. Дальнейшее повышение температуры приводит к сплавлению металлов и сверхструктурному упорядочению в решетке образующегося сплава. Причем, в системе Co-Pt процессы образования интерметаллида CoPt происходят быстрее, чем в Ni-Pt. Образование однофазного интерметаллида в обеих системах происходит при отжиге в течение нескольких часов при 600-700 °С.

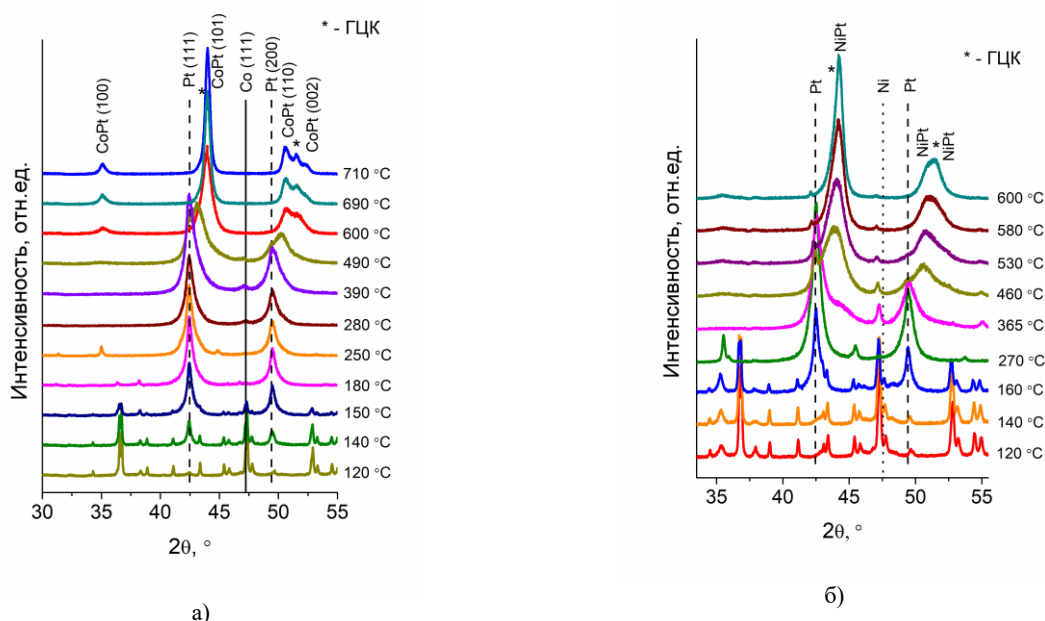


Рисунок 2 – Дифрактограммы, записанные *in situ* при разложении предшественников и формировании пористых сплавов Co-Pt (а), Ni-Pt (б)

С использованием данных, полученных при изучении разложения предшественников *insitu*, были подобраны температурные условия синтеза пористых наносплавов Co-Pt, Ni-Pt. Образцы с содержанием кобальта 25 и 50 ат.% представляли собой интерметаллиды CoPt_3 и CoPt , соответственно. Сплавы с другим соотношением компонентов обладали гранецентрированной кубической кристаллической решеткой и являлись неупорядоченными твердыми растворами. В системе Ni-Pt был получен интерметаллид NiPt и неупорядоченные твердые растворы с содержанием никеля 25-90 ат.%. Образцы обладают пористой структурой, диаметр сечения перемычек составил 50-150 нм (рис. 3). Полученные образцы тестировали в реакции каталитического разложения этилена (рис. 4). Стоит отметить, что чистая платина не проявляет активности в данном процессе, кобальт обладает средней активностью, а никель – высокой. Обнаружено, что сплавление данных металлов позволяет добиться повышения активности катализатора. Так, максимальная активность за 30 мин реакции наблюдается для сплава $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$, привес продукта составил 38 г/г_{кат}. В системе NiPt наибольший привес продукта составила 32 г/г_{кат} для сплава $\text{Ni}_{0.90}\text{Pt}_{0.10}$ за 15 мин реакции.

Полученный углеродный материал представляет собой наноструктурированные волокна диаметром 0.2-0.9 мкм, обладающие сегментированной структурой (рис. 5) и высокой удельной поверхностью (200-250 м²/г). На микрофотографиях отчетливо видны металлические частицы, на гранях которых происходит рост волокон, причем из одной частицы может прорасти несколько волокон.

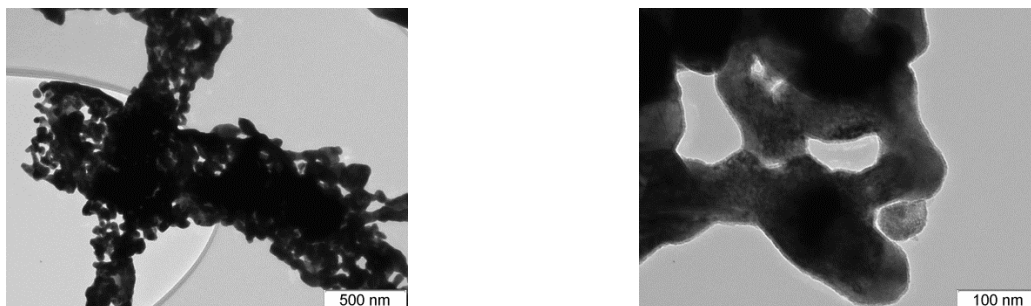


Рисунок 3 – Микрофотографии пористого сплава $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$

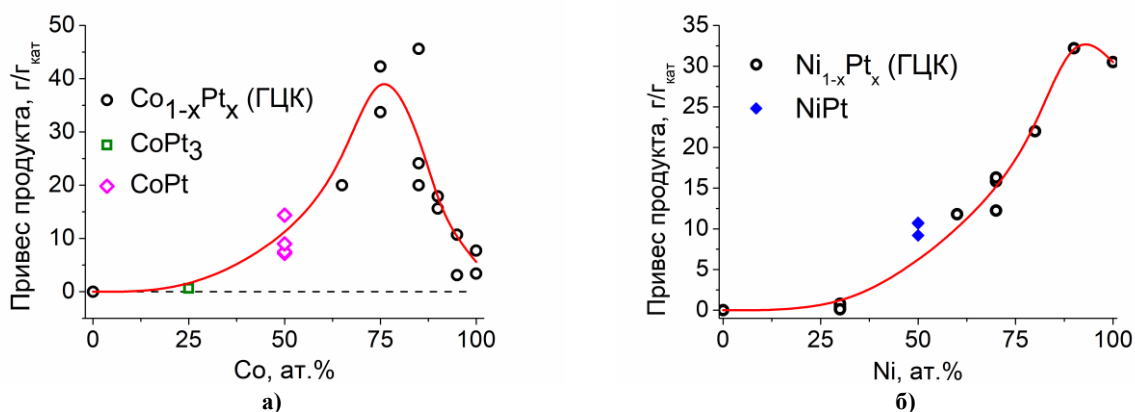


Рисунок 4 – Зависимость привеса углеродного продукта от содержания кобальта (а) в сплавах Co-Pt и никеля (б) в сплавах Ni-Pt в реакции разложения этилена

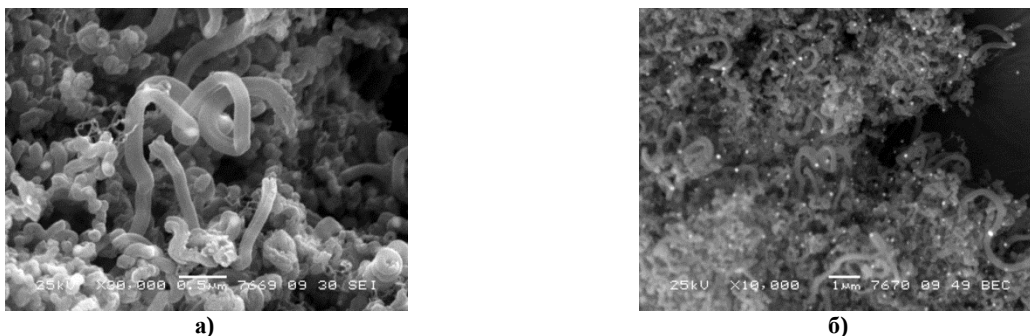


Рисунок 5 – СЭМ изображения углеродного наноматериала, полученного в реакции каталитического разложения этилена над сплавом $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ при 600 °С. Изображение обратно рассеянных электронов (б) демонстрирует частицы металлов, которые наблюдаются в виде ярких точек

Таким образом, разработана методика синтеза пористых наносплавных катализаторов Co-Pt, Ni-Pt с различной степенью упорядочения, активных в реакции разложения этилена. Показан значительный синергетический эффект при образовании сплавов кобальта и платины. В системе Ni-Pt добавление небольшого

(10 ат.%) количества платины также увеличивает активность катализатора. Полученные углеродные волокна обладают сегментированной структурой и большой удельной поверхностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00777-а).

Литература:

1. Wang, Z., Liu, P., Han, J., Cheng, C., Ning, S., Hirata, A., Fujita, T., Chen, M. Engineering the internal surfaces of three-dimensional nanoporous catalysts by surfactant-modified dealloying // *Nat. Commun. Springer US.* – 2017. – V. 8. – N. 1. – P. 1066.
2. Xu, Y., Zhang, B. Recent advances in porous Pt-based nanostructures: synthesis and electrochemical applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – N. 8. – P. 2439.
3. Kim, J., Lee, Y., Sun, S. Structurally ordered FePt nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – N. 14. – P. 4996–4997.
4. Buyanov, R.A., Mishakov, I. V., Vedyagin, A.A. Preparation of carbon nanomaterials in the process of organochlorine waste utilization // *Solid Fuel Chem.* – 2014. – V. 48. – N. 3. – P. 203–207.
5. Bauman, Y.I., Shorstkaya, Y. V., Mishakov, I. V., Plyusnin, P.E., Shubin, Y. V., Korneev, D. V., Stoyanovskii, V.O., Vedyagin, A.A. Catalytic conversion of 1,2-dichloroethane over Ni-Pd system into filamentous carbon material // *Catal. Today. Elsevier B.V.* – 2017. – V. 293–294. – P. 23–32.
6. Bauman, Y.I., Rudneva, Y. V., Mishakov, I. V., Plyusnin, P.E., Shubin, Y. V., Korneev, D. V., Stoyanovskii, V.O., Vedyagin, A.A., Buyanov, R.A. Effect of Mo on the catalytic activity of Ni-based self-organizing catalysts for processing of dichloroethane into segmented carbon nanomaterials // *Heliyon. Elsevier Ltd.* – 2019. – V. 5. – N. 9. – P. e02428.
7. Szakálos, P. Mechanisms and driving forces of metal dusting // *Mater. Corros.* – 2003. – V. 54. – N. 10. – P. 752–762.

SYNTHESIS AND STUDY OF CATALYSTS BASED ON Co-Pt, Ni-Pt POROUS ALLOYS FOR THE PREPARATION OF CARBON NANOSTRUCTURED FIBERS

Popov A.A.¹, Shubin Yu.V.¹, Bauman Yu.V.², Plyusnin P.E.¹, Sharafutdinov M.R.³, Mishakov I.V.²

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

¹ Academician Lavrentyev Avenue 3, Novosibirsk, Russia, 630090

² Borekov Institute of Catalysis of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

² Academician Lavrentyev Avenue 5, Novosibirsk, Russia, 630090

³ Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

³ Kutateladze Street 18, Novosibirsk, Russia, 630128

e-mail: apopov@niic.nsc.ru

Abstract. A simple and convenient procedure for the preparation of porous Co-Pt and Ni-Pt nanoalloys in a wide range of compositions has been developed. The technique is based on thermolysis in a reducing atmosphere of specially synthesized multicomponent microheterogeneous precursors obtained by rapid joint precipitation of metal complex salts. The synthesized alloys are characterized by a three-dimensional mesh structure formed by filaments with a cross section of 50-150 nm. The processes of the formation of disordered Co_{1-x}Pt_x and Ni_{1-x}Pt_x solid solutions and the formation of an ordered superstructure in the intermetallic compounds CoPt, CoPt₃, NiPt were studied *in situ* using a high-temperature XRD technique. The prepared samples were tested as catalysts in the reaction of ethylene decomposition to obtain nanostructured carbon fibers (CNF). The resulting carbon material is characterized by a large specific surface area (200-250 m²/g) and high morphological homogeneity.

Keywords: cobalt, platinum, nickel, porous nanoalloys, carbon nanostructured fibers

ВЗАИМОСВЯЗЬ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ РЯДА ЧИСТЫХ ФЕРРОМАГНЕТИКОВ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ В КАМЕРЕ БРИДЖМЕНА

Томчук А.А.^{1,2}, Мурадимова Л.Ф.^{1,3}, Железный М.В.³, Филиппова В.П.¹, Хайруллин М.Ф.⁴,
Либман М.А.¹¹

¹Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П.Бардина Россия, г. Москва, 105005, ул. Радио 23/9, стр. 2

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (Национальный исследовательский университет)
Россия, г. Москва, 105005, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Россия, г. Москва, 119049, Ленинский проспект, д. 4

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, д. 1
e-mail: tomchuk-a@yandex.ru

Аннотация. Исследовано влияние больших пластических деформаций в камере Бриджмена на параметры решётки, удельную намагниченность насыщения и коэрцитивную силу ферромагнитных металлов Ni, Co и Fe. Установлено, что деформации кручением с сильным сжатием приводят к изменению параметра решётки изученных металлов и к изменению удельной намагниченности насыщения. Получены корреляционные зависимости между удельной намагниченностью насыщения и параметрами решёток, которые показывают, что у Ni и Co изменение намагниченности напрямую связано с изменениями межатомного расстояния, вызванного сильными деформациями. Также установлено, что параметр кристаллической решётки Fe изменяется незначительно, а небольшие вариации удельной намагниченности насыщения связаны с другими причинами.

Ключевые слова: структура, кручение, квазигидростатическое давление, параметр решётки, фрагмент, зерно, микротвёрдость, намагниченность, обменное взаимодействие

Воздействие высокого давления на образец, производимое совместно с большими пластическими деформациями, может приводить к необратимому изменению параметра кристаллической решётки, что, например, происходит в сплаве FeNi [1]. Изменение межатомного расстояния, в свою очередь, способно влиять на степень обменного взаимодействия в соответствии с известной кривой Бете-Слейтера [2]. Влияние больших деформаций на параметр решётки и на магнитные свойства хорошо описаны в работе [3], где показано, что воздействие больших деформаций и давления стимулирует процессы ближнего упорядочения и образования упорядоченной фазы L1₀, имеющей меньший параметр решётки. Образование данной фазы вызывает аномальное повышение намагниченности насыщения. Похожие результаты, касающиеся влияния деформаций на параметр решётки, степень дальнего порядка и удельную намагниченность насыщения сплава Fe-24 ат. % Al, представлены в статье [4]. В работе [4] показано, что кручение под высоким давлением приводит при определенных величинах деформации к полному подавлению в сплаве дальнего порядка и к соответствующему росту удельной намагниченности насыщения на 11% относительно исходного недеформированного состояния. Помимо этого, в процессе больших деформаций происходило изменение параметра кристаллической решетки, обусловленное превращениями типа “порядок– беспорядок” в системе Fe–Al.

Существенным недостатком исследований влияния деформаций на магнитные свойства многокомпонентных сплавов является следующее: даже в двухкомпонентных сплавах (например, FeNi, FeCo, Fe₃Al) становится не совсем понятно какие именно факторы влияют на намагниченность насыщения. Главные из этих факторов: фазовые превращения (например, порядок - беспорядок) и изменение среднего параметра кристаллической решётки [3, 4]. При этом понять в каких именно пропорциях оба этих фактора действуют зачастую не удаётся. Более того, оказывается, что фазовые превращения типа порядок-беспорядок и параметр решётки тесно связаны [3,4], а сам параметр может изменяться как за счёт этих превращений, так и вследствие сильных искажений кристаллической решётки, которые вызваны большим количеством дефектов (дислокаций и дисклинаций). Подобные сложности исследований первопричин изменения намагниченности насыщения могут быть преодолены, если в качестве объектов исследований взять ферромагнитные металлы (Fe, Co, Ni), в которых превращения порядок-беспорядок исключены (однокомпонентные системы).

В исследованиях был применён способ создания больших пластических деформаций, который основан на деформации кручением под высоким квазигидростатическим давлением, реализуемом в камере Бриджмена. При этом деформировались тонкие образцы высокочистых металлов (Fe, Co, Ni), толщина которых до деформации составляла 0,2±0,02 мм. Образцы помещались между двух плоских твёрдосплавных наковален диаметром 8 мм (рис.1). Нижняя подвижная наковальня вращалась относительно верхней неподвижной со скоростью около 1 об./мин., при этом квазигидростатическое давление на образец составляло 6 ГПа (рис.1). Все деформации, величины которых составляли 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 оборотов подвижной наковальни, проводились при комнатной температуре.

На рисунке 1а представлен график зависимости среднего параметра ГЦК решётки никеля от величины

деформации, которая выражена числом полных оборотов подвижной наковальни Бриджмена. Из графика видно, что на этапе деформаций 0 - 2 оборота наблюдается заметное уменьшение параметра решётки, превышающее величину погрешностей измерения. На этом же этапе деформаций возникают изменения микроискажений решётки (рисунке 1.б). Рост искажений (0-0,5 оборотов), по-видимому, соответствует деформационному упрочнению, вызванному процессами накопления дефектов и фрагментацией. Далее наблюдается небольшое уменьшение микроискажений (деформации от 0,5 до приблизительно 1,5 оборота), которое может соответствовать процессам неэкотемпературной динамической рекристаллизации. График для размера области когерентного рассеяния рентгеновских лучей (далее ОКР) представлен на рис.1.в., в качестве дополнительного результата рентгеноструктурных исследований. При этом напрямую отождествлять размер зерна с размером ОКР нельзя.

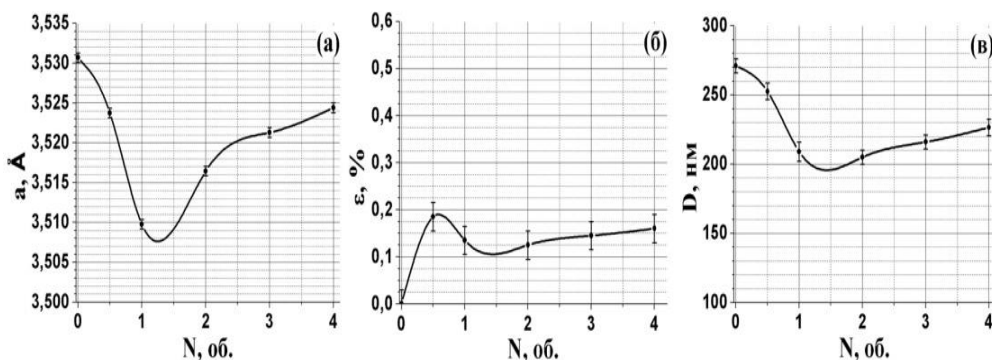


Рисунок 1 – Зависимости параметра ГЦК решётки (а), значения внутренних микроискажений решетки (б) и размера области когерентного рассеяния (в), от величины деформации N для образцов Ni

Рисунок 2 представляет нам результаты рентгеноструктурных исследований кобальта (решётка ГПУ), который подвергался таким же деформациям, что и никель. Параметр решётки a (рис.2.а) резко падает с деформацией (в диапазоне деформаций 0-0,5 оборота), а далее не изменяется вообще (в диапазоне деформаций 0,5-4 оборота). Похожим образом ведёт себя кривая для параметра c ГПУ решётки, который вначале падает (в диапазоне деформаций 0-1 оборот), а далее практически не изменяется (изменения в пределах погрешностей). При этом график микроискажений решётки, показанный на рисунке 2.в., неплохо коррелирует с графиком параметра a (рисунок 2.а) и графиком микротвёрдости. Резкий рост микроискажений (рисунок 2.в) совпадает с уменьшением параметра решётки (рисунок 2.а) и подъёмом микротвёрдости. Рисунок 2.г демонстрирует зависимость размера ОКР от деформации, являясь побочным результатом рентгеноструктурных исследований.

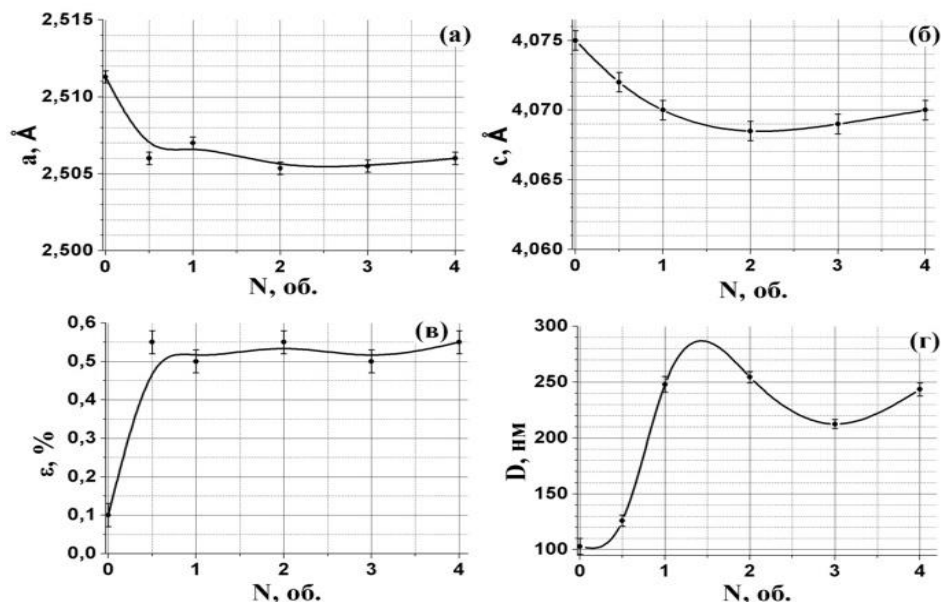


Рисунок 2 – Зависимости параметров ГПУ решётки Co $a=b$ (а), c (б), величины внутренних микроискажений (в) и размера областей когерентного рассеяния (г), от величины деформации N в камере Бриджмена

Аналогичные никелю и кобальту рентгеноструктурные исследования железа показаны на рис.7. При этом, как видно из рисунка 3.а, параметр решётки железа изменяется очень слабо, варьируясь практически в пределах ошибок измерений. Заметными являются лишь изменения микроискажений кристаллической решётки (рисунок 3.б) и размера ОКР (рисунок 3.в).

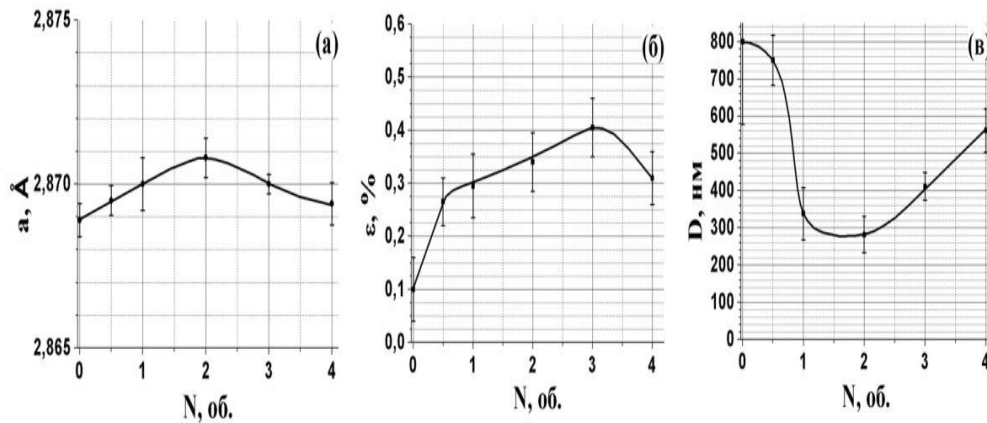


Рисунок 3 – Зависимости параметра ОЦК решётки (а), значения внутренних микроискажений решетки (б) и размера области когерентного рассеяния (в), от величины деформации N для образцов Fe

Довольно интересными являются зависимости магнитных параметров от структурных, одних структурных параметров от других, а также механических свойств от структурных величин. На рисунке 4. представлены графики таких "корреляционных" зависимостей для никеля. В качестве дополнительного параметра на графиках у каждой экспериментальной точки указано значение деформации N , выраженное в оборотах наковальни. Большой интерес представляет зависимость удельной намагниченности насыщения от параметра кристаллической решётки никеля, показанная на рис.4.а. Как видно из графика, наблюдается чёткая корреляция величины намагниченности насыщения и параметра кристаллической решётки, проявляющаяся в монотонном убывании намагниченности с ростом параметра решётки. Зависимость аппроксимирована многочленом девятой степени, коэффициент корреляции составляет 0,99. Подобная кривая отдалённо напоминает "половину" известной зависимости Бете-Слейтера, имеющую точку максимума [2]. В нашем случае эта точка соответствует деформации ровно в 1 оборот (рисунок 4.а).

Также интересно проследить за изменением коэрцитивной силы (рисунок 4.в) и микротвёрдости (рисунок 4.г) с величиной микроискажений решётки. Крайне интересным и удивительным является тот факт, что коэрцитивная сила не возрастает, а даже немного убывает (максимум на 11 %, возможно в пределах случайных погрешностей) с величиной деформаций, но только на начальных стадиях (0-0,5 оборота). Можно заметить небольшой рост микротвёрдости (максимум на 30%) с величиной микроискажений. Объяснить это возможно с позиций теории мегапластических деформаций, согласно которой на их этапе активно включаются релаксационные механизмы [5]. Эти механизмы ведут к снятию внутренних напряжений и росту динамически рекристаллизованных зёрен, что, как следствие, блокирует рост величины микроискажений кристаллической решётки, достигающих совсем небольших значений (максимум 0,18 %).

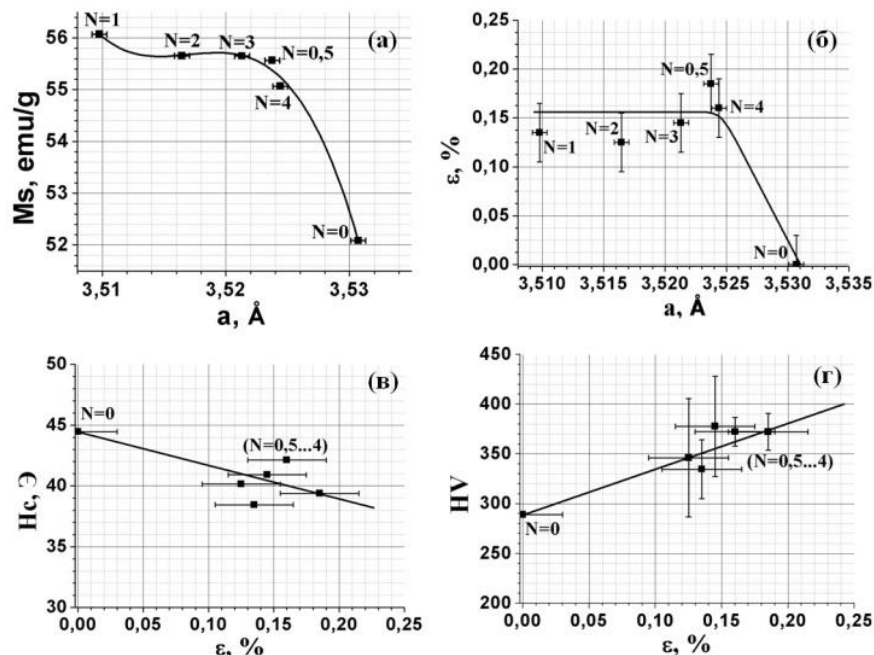


Рисунок 4 – Графики зависимостей для образцов Ni: удельной намагниченности насыщения от параметра кристаллической решётки (а), микроискажений решётки от её параметра (б), коэрцитивной силы (в) и микротвёрдости Виккерса (г) от величины микроискажений кристаллической решётки

Зависимость удельной намагниченности насыщения деформированного кобальта от параметра его ГПУ решётки a представлена на рисунке 5.а, от параметра c - на рисунке 5.б. Заметно, что намагниченность достигает

точки минимума ($a=2,507 \text{ \AA}$) на графике рисунок 5.а. Также замечено очень резкое падение этой величины с ростом параметра решётки a (в окрестности $a=2,506 \text{ \AA}$). В точности противоположная картина наблюдается на рисунке 5.б., где намагниченность наоборот достигает точки максимума (при $c=4,072 \text{ \AA}$), при этом виден крайне резкий её рост и резкое убывание на краях экспериментальной кривой. Кривые на рисунке 5.а и рисунке 5.б удаётся аппроксимировать многочленами девятой степени, коэффициент корреляции составляет 0,8 и 0,82 соответственно.

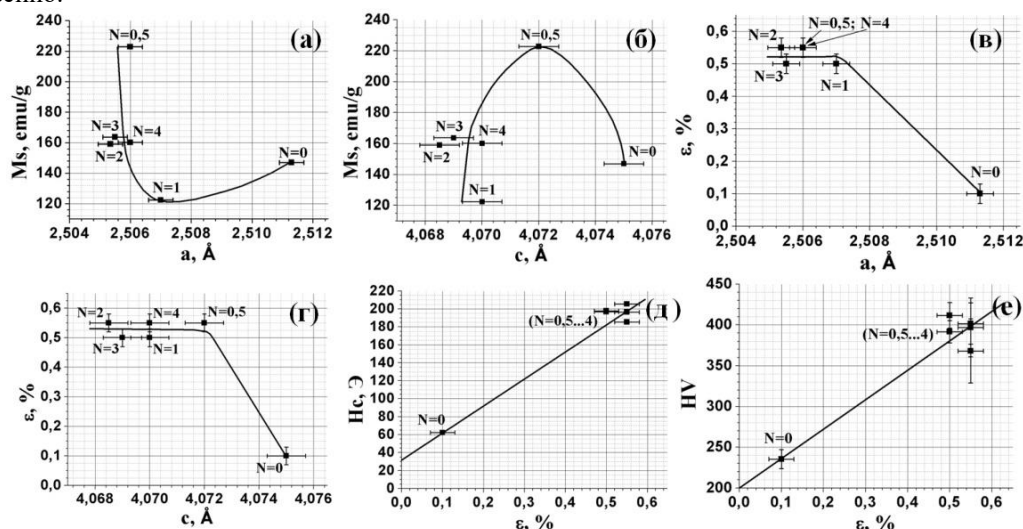


Рисунок 5 – Графики зависимостей для образцов Со: удельной намагниченности насыщения от параметров a и c кристаллической ГПУ решётки (а, б), микроискажений решётки от её параметров a и c (в, г), коэрцитивной силы (д) и микротвёрдости Вickers (е) от величины микроискажений кристаллической решётки

Зависимости величины микроискажений кристаллической решётки кобальта от её параметров a (рисунок 5.в) и c (рисунок 5.г) аналогичны соответствующей зависимости для никеля. Коэрцитивная сила (рисунок 5.д) и микротвёрдость (рисунок 5.е) сильно возрастают с ростом микроискажений, как и следовало ожидать, достигая максимального увеличения в 3,4 раза (коэрцитивная сила) и 1,7 раза (микротвёрдость) по сравнению с исходными значениями до деформаций. При этом величина микроискажений решётки у кобальта достигает значения в 0,55%, что в 3 раза выше соответствующего их пикового значения для образцов никеля.

График на рисунке 6.а показывает практически полное отсутствие зависимости удельной намагниченности насыщения от параметра кристаллической решётки железа. Из графика видно, что доверительные интервалы величин параметра решётки различных экспериментальных точек практически перекрываются, ввиду чего данный график можно интерпретировать вертикальной прямой. Параметр решётки железа, подвергнутого деформациям в камере Бриджмена, как уже отмечалось ранее, мало изменяется, а его небольшие вариации связаны с ошибками измерений. Ввиду чего можно утверждать, что на величину намагниченности влияет не параметр решётки, который остаётся постоянным, а совсем другие факторы, например, решёточные дефекты.

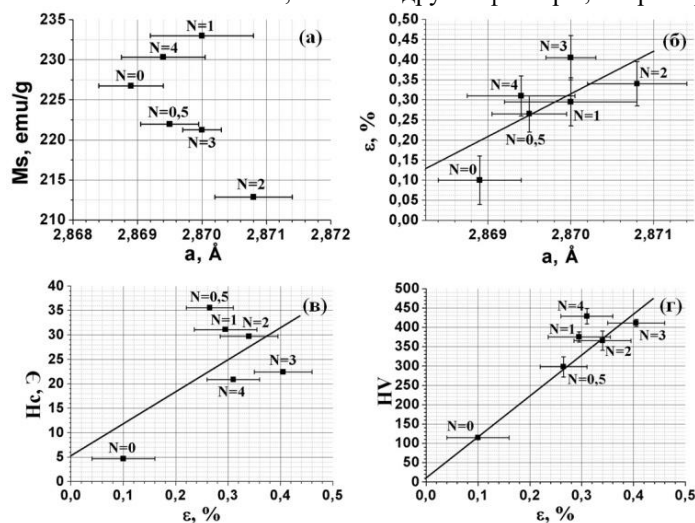


Рисунок 6 – Графики зависимостей для образцов Fe: удельной намагниченности насыщения от параметра кристаллической решётки (а), микроискажений решётки от её параметра (б), коэрцитивной силы (в) и микротвёрдости Вickers (г) от величины микроискажений кристаллической решётки

Аналогично, из-за малых изменений параметра решётки, практически невозможно утверждать о чётком виде зависимости величины её микроискажений от её параметра (рис.6.б.). Возрастание микроискажений ведёт к росту коэрцитивной силы (рис.6.в) и микротвёрдости (рис.6.г.), что идентично поведению этих величин у

кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-02-00804 А.

Литература:

1. Glezer A.M., Tomchuk A.A., Shchetinin I.V., Rostovtsev R.N. Features of relaxation processes in FeNi alloy upon megaplastic deformation in a Bridgman chamber. *Bulletin of Russian academy of sciences*. 2016, vol 80, №.8, p.p. 1027-1032.
2. Cardias R., Klautau A.B., Kvashnin Y.O., Szilva A., Bergman A., Di Marco I., Nordstrom L., Eriksson O., Katsnelson M.I. The Bethe-Slater curve revisited; New insights from electronic structure theory. *Scientific reports*. 2017, vol. 7, №1, p. 148.
3. Glezer A.M., Savchenko A.G., Korovushkin V.V., Shchetinin I.V., Tomchuk A.A. Effect of megaplastic deformation on the magnetic properties of FeNi alloy. *Bulletin of Russian academy of sciences*. 2016, vol 80, №.8, p.p. 1021-1026.
4. Глезер А.М., Либман М.А., Тимшин И.А., Щетинин И.В. и др. Эффект повышения намагниченности насыщения в сверхструктуре Fe₃Al под воздействием больших пластических деформаций. *Письма в ЖЭТФ*. 2018, том. 108, вып. 1. с. 52-56.
5. Поздняков В.А., Глезер А.М. Возможные пути эволюции дефектной структуры в процессе больших пластических деформаций: роль релаксационных механизмов. *Известия РАН. Сер. Физическая*. 2004, том. 68, № 10, с. 1449 - 1455.

THE RELATIONSHIP OF LATTICE PARAMETERS AND MAGNETIC PROPERTIES OF SOME PURE FERROMAGNETIC, NANOSTRUCTURE UNDER THE INFLUENCE OF LARGE PLASTIC STRAINS IN THE BRIDGMAN CHAMBER

Tomchuk A.A.^{1,2}, Muradimova L.F.^{1,3}, Geleznii M.V.³, Filippova V.P.¹, Hairullin M.F.⁴, Libman M.A.¹
¹ Federal state unitary enterprise "Central research Institute of ferrous metallurgy named after I. P. Bardin»
Russian Federation, Moscow, 119049, Radio street, 23/9

² Bauman Moscow State Technical University (National research university of technology) *Russian Federation, Moscow, 105005, 2 Baumanskay street, 5.*

³ National University of Science and Technology MISIS
Russian Federation, Moscow, 119049, Leninski Prospekt street, 5

⁴ Lomonosov Moscow State University
Russian Federation, Moscow, 119991, Leninskie gori street, 1
e-mail: tomchuk-a@yandex.ru

Abstract. The influence of large plastic deformations of the Bridgman chamber on the lattice parameters, specific saturation magnetization, and the coercive force of ferromagnetic metals Ni, Co, and Fe is studied. It was found that torsion deformations with strong compression lead to a change in the lattice parameter of the studied metals and to a change in the specific saturation magnetization. Correlations between the specific saturation magnetization and the lattice parameters are obtained, which show that in Ni and Co, the change in magnetization is directly related to changes in the interatomic distance caused by strong deformations. It is also found that the parameter of the Fe crystal lattice changes slightly, and small variations in the specific saturation magnetization are associated with other reasons.

Keywords: structure, torsion, quasi-hydrostatic pressure, lattice parameter, fragment, grain, microhardness, magnetization, exchange interaction.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ В СИЛЬНОЙ КИСЛОТНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Белов Д. С., Блинков И. В., Сергеев В. С.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Ленинский проспект, д. 4, 119049, г. Москва

e-mail: dm.blv@yandex.ru

Аннотация. Работа посвящена исследованию электрохимического поведения наноструктурированных покрытий систем Ti-Al-Cu-N и Ti-Al-Ni-N в кислотной и щелочной средах и сравнением полученных данных с результатами поведения твердосплавных пластин ВК6 без покрытий и с покрытием Ti-Al-N (содержание Al ~ 1 ат.% во всех покрытиях). Данные покрытия были получены методом агс-PVD. Наноструктурирование достигалось по принципу многофазности, путем введения в состав покрытий металлических компонентов мало растворимых в нитридной составляющей. Установлено, что введение металлических компонентов в состав керамических покрытий не значительно ухудшает их коррозионную стойкость, что позволяет расширить область их применения на операциях резания с применением смазочно-охлаждающих жидкостей в широком диапазоне pH.

Ключевые слова: электрохимия, наноструктура, высокотвердые покрытия.

Методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения на установке типа «Булат», были получены покрытия трех систем – Ti-Al-N со столбчатой структурой (диаметр столба 100-120 нм), Ti-Al-Ni-N и Ti-Al-Cu-N с равноосной наноструктурой, о чем свидетельствуют изображения, рисунок 1, полученные при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Реализация наноструктуры в керамикометаллических покрытиях достигалась по принципу многофазности, определяемой малой растворимостью металлических компонентов в нитридной составляющей [1, 2].

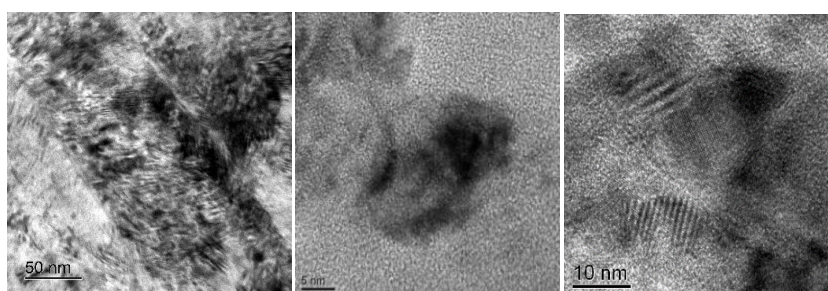


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения структуры покрытий высокого разрешения а) Ti-Al-N, б) Ti-Al-Ni-N, в) Ti-Al-Cu-N

Покрытия наносились на пластины из твердого сплава состава WC- 6 ат. % Co. Содержание металлических компонентов меди и никеля контролировалось путем изменения соотношения площадей катодов, силы тока на катодах, а так же путем варьирования потенциал смещения на подложках. Зависимости влияния этих параметров на состав приведены в статье [3]. Основываясь на ранее проведенные исследования физико-механических характеристик [4], были выбраны оптимальные составы покрытий с содержанием никеля ~ 8 ат.% и меди ~3 ат.%. Для осаждения выбранных составов использовались следующие параметры: для первой системы Ti-Al-Ni-N – катоды Ti-Ni (50 ат.%) и катод из сплава ВТ5, сила тока 100 А, потенциал смещения -80 В. Для второй системы Ti-Al-Cu-N – использовались катоды из сплава ВТ5 с медными. Сила тока 100 А, потенциал смещения -100 В. Во всех случаях в качестве реакционного газа использовался азот марки ВЧ6.0. Парциальное давление азота (PN₂) поддерживалось на уровне 0,5 Па. Время осаждения составляло 60 минут. Толщина полученных покрытий составила ~4 мкм. Морфология сформированных покрытий характеризовалась ячеистой структурой с шероховатостью (Ra) ~0,1 мкм.

Основные характеристики покрытий представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики исследуемых покрытий

Покрытие	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Относительная работа пластического деформирования, %	Адгезия (Lc1), Н
Ti-Al-N	23±1	300±1	45±2	22±1
Ti-Al-Ni-N	52±2	516±21	65±2	14±1
Ti-Al-Cu-N	48±2	470± 23	70±2	8±1

Исследование электрохимического поведения покрытий осуществлялось с использованием электрохимической ячейки, представляющая собой сосуд, в котором находятся электролит, рабочий электрод

(образец), электрод сравнения (KCl) и платиновый вспомогательный электрод. Изучение электрохимического поведения образцов проводили в кислотной и щелочной средах со скоростью развертки потенциала 0.2 мВ/с при 25°C. Для обесчета результатов использовался потенциалостат IPC-ProMF. Анодные поляризационные кривые снимали после достижения стационарных значений потенциалов образцов, которые устанавливались в течение нескольких минут.

Поскольку возможное применение данных покрытий связано с упрочнением режущего инструмента, эксплуатация которого в ряде случаев предусматривает применение смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), обладающих кислотностью в широком диапазоне, а также с учетом потенциально высокой коррозионной стойкости покрытий, в качестве коррозионно-активной среды использовали растворы следующих составов: I – 100 см³ (20 гр. FeCl₃ · 6H₂O + 5% HNO₃) + 19 г/см³ HCl; II – 3%-ый раствор NaOH. Раствор I содержит сильные окислители (Fe³⁺ и азотную кислоту), оказывающие пассивирующее действие, и активирующие анионы Cl[–], необходимые для активации поверхности при изучении склонности покрытий к питтинговой коррозии.

Поскольку использование режущего инструмента, в том числе с упрочняющими покрытиями, предполагает в ряде случаев использование смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) с разным pH (от 2,5 до 10) [5], нами для определения возможных областей практического применения данных покрытий для упрочнения режущего инструмента, работающего в таких условиях, были проведены исследования электрохимического поведения наноструктурных керамикометаллических покрытий Ti-Al-Ni-N и Ti-Al-Cu-N в широком диапазоне pH для подбора СОЖ с такой окислительной способностью, при которой данные покрытия будут находиться в пассивном состоянии.

На рисунке 2 представлены потенциодинамические кривые, снятые в растворе I. Как видно, анодная кривая образца сплава без покрытия характеризуется появлением активационного пика в области перехода из активного в пассивное состояние, что свидетельствует об отсутствии склонности сплава к самопассивации в данной среде. При этом зона устойчивой пассивности сосредоточена в достаточно узкой (по сравнению с образцами с покрытиями) области потенциалов (900...1200 мВ), после чего анодная поляризация сопровождается существенным увеличением плотности анодного тока, что может быть связано с явлением перепассивации или локальным растворением какого-либо из элементов, входящих в состав сплава.

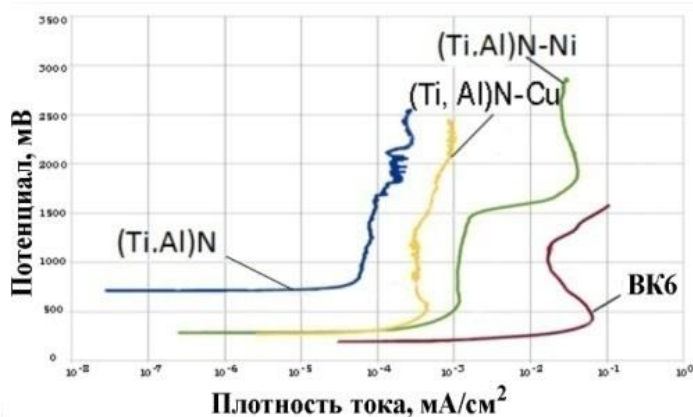


Рисунок 2 – Потенциал динамические кривые в кислотной среде раствора I

Электрохимические параметры и характер изменения потенциала образца с покрытием Ti-Al-N принципиально отличаются от таковых для сплава BK6. Стационарный потенциал покрытия составляют 740 мВ, что более чем на 200 мВ положительнее стационарного потенциала сплава BK6. Это косвенно свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости покрытий по сравнению со сплавом. Кроме того, отсутствие активационного пика в процессе анодной поляризации и последующее значительное смещение потенциала в положительную сторону при мало меняющихся относительно низких значениях плотностях токов (при 1500 мВ около 0,1 мкА/см²) свидетельствует о способности покрытия к самопроизвольной пассивации, обеспечивающей высокую устойчивость к общей коррозии.

Обращают на себя внимание небольшие флуктуации тока пассивного состояния в области значений потенциалов поляризации от 1000 до 2500 мВ, что может быть связано с активирующим действием хлорид-ионов, вызывающих питтинговые пробои. Однако, очевидно, что в данном случае речь не идет о реализации режима питтинговой коррозии, для которой при достижении потенциала питтингообразования характерно устойчивое увеличение скорости анодного растворения. Зарождение питтинга сопровождается его последующей репассивацией, что свидетельствует о высокой устойчивости покрытий к локальному коррозионному разрушению даже в условиях достижения достаточно высоких значений потенциалов анодной поляризации. При этом следует отметить, что питтинги на поверхности этих покрытий не обнаруживаются визуально (рисунок 3 а, б).

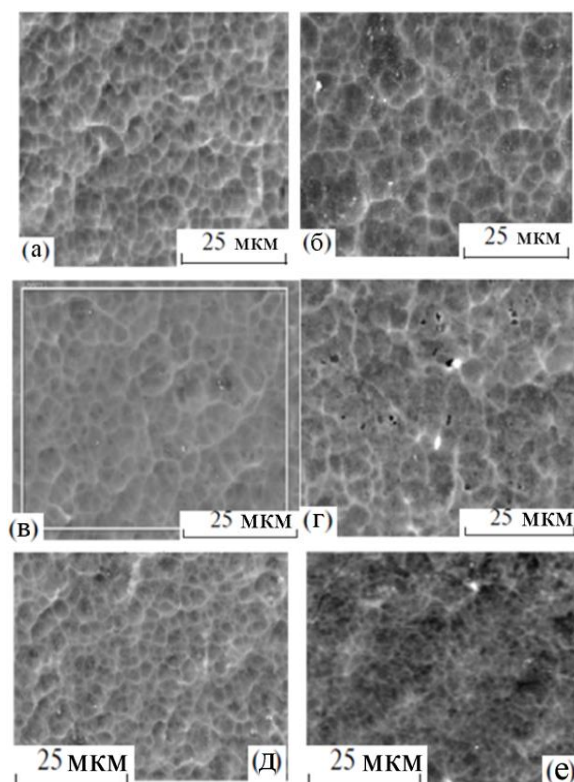


Рисунок 3– Морфология поверхности образцов после электрохимических исследований в растворе I – а, б) Ti-Al-N, в, г) Ti-Al-Cu-N, д, е) Ti-Al-Ni-N

Это дает основание полагать, что стадия зарождения питтинга, минуя стадию устойчивого роста питтинга (активационный режим), сразу переходит в стадию репассивации, что ограничивает питтинги до размеров, трудно различимых на фоне специфической морфологии покрытий. Следует отметить, что титан и титановые сплавы, на поверхности которых в окислительных средах формируется пассивная пленка TiO_2 , не склонны к питтинговой коррозии. И тот факт, что эти покрытия, на поверхности которых также существует оксид TiO_2 , проявляют все же некоторую склонность к зарождению питтинга (хотя и сопровождающемуся мгновенной репассивацией), связан именно с особенностями структурного состояния самого покрытия. В частности, с высоким уровнем остаточных напряжений [6,7].

Как видно из поляризационных диаграмм металлокерамических покрытий Ti-Al-Ni-N и Ti-Al-Cu-N (рисунок 2), влияние металлических компонентов системы приводит к заметному разблагораживанию стационарных потенциалов обеих композиций. При этом на анодных поляризационных кривых при потенциале около 500 мВ для обеих систем обнаруживаются едва заметные активационные пики, которые могут интерпретироваться как признак пониженной склонности этих покрытий к самопассивации или низкой скоростью формирования пассивирующего слоя на поверхности этих композиций. Последнее подтверждается при снятии стационарных поляризационных диаграмм, на которых активационные пики в этой области потенциалов отсутствуют.

В отличие от Ti-Al-N, несмотря на проявление эффекта репассивации питтинга, на поверхности образцов покрытия Ti-Al-Cu-N, извлеченных из раствора при достижении потенциала 2500 мВ уже обнаруживаются питтинги микрометрического размера (рисунок 3 в, г). В то же время покрытие Ti-Al-Ni-N, судя, как по виду анодной поляризационной кривой, так и микрофотографиям образцов, извлеченных из раствора при достижении потенциала 2500 мВ (рисунок 3 д, е) не проявляет никаких признаков зарождения питтингов вплоть до потенциала 2700 мВ. Вместе с тем это покрытие обладает более узкой областью устойчивой пассивности (500-1500 мВ), отличается более высокими значениями плотности тока пассивного состояния и вторичной активацией (при достижении потенциала 1500 мВ). А вторичная пассивность характеризуется значениями плотностей токов более чем на два порядка превышающими плотности токов пассивного состояния керамического и керамикометаллического покрытия Ti-Al-Cu-N. Наличие вторичного активно-пассивного перехода может быть связано с тем, что при потенциалах, превышающих 1500 мВ, большая часть титана, на основе которого формируется пассивирующий слой на покрытии Ti-Al-Ni-N, переходит из 2-х валентного в 4-х валентное состояние (TiO_2) [8, 9]. Это предположение согласуется с результатами элементного анализа, представленными в таблице 2. Как видно, содержание кислорода в покрытии составляет порядка 10 ат. %, что с учетом содержания азота и количеств титана и никеля в системе Ti-Al-Ni-N отвечает оксиду TiO_2 .

Составы покрытий Ti-Al-Cu-N и Ti-Al-N после электрохимических испытаний (таблица 15), так же дают основание полагать, что на их поверхности образуется пленка TiO_2 .

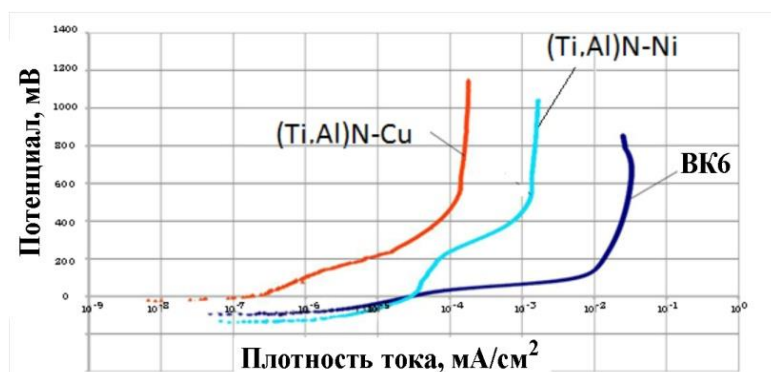
Таблица 2 – Результаты элементного анализа покрытий до и после электрохимических испытаний в растворе I

Покрытие	Элементный состав, ат.%										
	исходное состояние					после извлечения из раствора					
	Ti	N	Al	Ni	Cu	Ti	N	Al	Ni	Cu	O
Ti-Al-N	52,7	46,3	1,0	-	-	49,4	42,0	0,9	-	-	7,7
Ti-Al-Ni-N	51,6	39,3	0,6	8,5	-	49,5	31,6	0,6	9,0	-	9,3
Ti-Al-Cu-N	51,4	44,8	1,1	-	2,7	50,7	41,0	0,9	-	1,5	5,9

Подтверждением этого являются результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии покрытий Ti-Al-Ni-N, Ti-Al-Cu-N и Ti-Al-N. После 15 минутного травления образцов энергии связи Ti2p равны 454,6 эВ и 461,1 эВ, что отвечает нитриду титана, и 458,8 эВ и 464,7 эВ, что соответствует TiO₂.

Поскольку в области устойчивой пассивности (до 1500 мВ) величина тока анодного растворения композиций Ti-Al-Ni-N и Ti-Al-Cu-N составляет порядка 1 мкА/см², имеются основания считать, что эти покрытия обладают достаточно высокой электрохимической устойчивостью в указанной области потенциалов.

На рисунке 4 представлены анодные поляризационные кривые сплава ВК6 без покрытия и с покрытиями Ti-Al-Ni-N и Ti-Al-Cu-N, снятые в растворе II.

**Рисунок 4** – Потенциал динамические кривые в щелочной среде раствора II

Стационарные потенциалы образцов находятся в области небольших отрицательных значений и отличаются незначительно. Однако характер изменения анодного тока в процессе поляризации указывает на принципиальные различия в их анодном поведении. Отсутствие активационного пика на анодных кривых композиций Ti-Al-Ni-N и Ti-Al-Cu-N (рисунок 4), а также низкие значения плотностей токов (1,5-2,0 мкА/см² соответственно) в области потенциалов 600-1200 мВ, указывают на способность этих систем самопроизвольно пассивироваться.

В то же время переход сплава ВК6 в формально «пассивное» состояние сопровождается широким (в интервале 200 - 800 мВ), хотя и неявно выраженным, активационным пиком с вершиной при 700 мВ. А наблюдаемое устойчивое значение плотности анодного тока (начиная с 800 мВ), составляющее около 30 мкА/см², указывает на высокую скорость анодного растворения, не характерную для классического пассивного состояния, и может указывать на проявление в области указанных потенциалов солевой пассивности. Во всяком случае, можно утверждать, что, находясь в стационарном состоянии в растворе II, сплав ВК6 будет подвергаться электрохимической коррозии по механизму активного растворения.

Произведен расчет скорости коррозии (ASTMG102 Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements), спомощью закона Фарадея. В частности, определена скорость проникновения (CR) питтинга в глубь материала покрытия. CR (мм/год) рассчитывалась по формуле (1):

$$CR = K_1 \frac{i_{cor}}{\rho} EW, \quad (1)$$

где K_1 – постоянная ($3,272 \cdot 10^{-3}$ мм·г/мкА·см·год), i_{cor} – ток коррозии, ρ – плотность (г/см³), EW – эквивалентный вес сплава.

EW вычисляется по формуле (2):

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}}, \quad (2)$$

где n_i – валентность элемента в сплаве, f_i – массовая доля элемента в сплаве, W_i – атомная масса элемента в сплаве.

Проведенный расчет показал, что в кислотной среде скорость коррозии твердого сплава ВК6 равна 4,3 мкм в год, покрытия Ti-Al-N – $2,6 \cdot 10^{-3}$ мкм/год, покрытия Ti-Al-Ni-N – $1,3 \cdot 10^{-2}$ мкм/год, покрытия Ti-Al-Cu-N –

$3,9 \cdot 10^{-2}$ мкм/год. В щелочной среде скорость коррозии твердого сплава ВК6 равна $3,6 \cdot 10^{-1}$ мкм/год, покрытия Ti-Al-Ni-N – $5,2 \cdot 10^{-3}$ мкм/год, покрытия Ti-Al-Cu-N – $5,8 \cdot 10^{-4}$ мкм/год.

Таким образом, полученные результаты указывают на высокую эффективность применения покрытий Ti-Al-Ni-N и Ti-Al-Cu-N для защиты от коррозии твердосплавной основы при воздействии, как кислой, так щелочной сред.

Литература:

1. Li S. Z., Shi Y., Peng H., Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing. Springer*, 1992, vol. 12, pp. 287–297.
2. Zeman P., Cerstvy R., Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J., Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings. *Materials Science and Engineering: A*. 2000, vol. 289, pp. 189–197.
3. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Табачкова Н.Ю., Воронова М.И., Сорокин М.Н., Андреев В.А., Структурообразование при получении наноконпозиционных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий TiN–Ni, их термическая стабильность. *Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*, 2014, № 2, с. 43–50.
4. Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskii A.O., Chernogor A.V., Sergevnin V.S., Nanostructured ceramic-metal coatings obtained by ion-plasma vacuum arc method. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, p. 012006.
5. Grzesik W., Advanced Machining Processes of Metallic Materials, (Sec. Edit.) *Theory, Modelling, and Applications*, 2017, pp. 195.
6. Hovsepian P.Eh., Lewis D.B., Münz W.D., Lyon S.B., Tomlinson M., Combined cathodic arc/unbalanced magnetron grown CrN/NbN superlattice coatings for corrosion resistant applications. *Surface and Coatings Technology*. 1999, vol. 120–121, pp. 535–541.
7. Salagean E.E., Lewis D.B., Brooks J.S., Münz W.-D., Petrov I., Greene J.E., Combined steered arc-unbalanced magnetron grown niobium coatings for decorative and corrosion resistance applications. *Surface and Coatings Technology*, 1996, vol. 82, Iss. 1–2, pp. 57–64.
8. Sevidova E.K., Simonova A.A., Features Corrosion-electrochemical Behavior of Titanium and NanoSubmicrocrystalline Structure. *National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»*. 2016, pp. 70–75.
9. Serikov A.S., Gladkov V.E., Zhrebztov D.A., Kolmogortsev A.M., Viktorov V.V., Formation of titanate in finely dispersed oxide system TiO₂–NiO. *Vestnik series. Chemical*. 2007, pp. 31201097–31201101.

STUDY ON CORROSION ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF NANOSTRUCTURED COATINGS IN STRONG ACIDIC AND ALKALINE ENVIRONMENT

Belov D.S., Blinkov I.V., Sergevnin V.S.
National University of Science and Technology «MISiS»
119049, 4, Leninskiy prospect, Moscow
e-mail: dm.blv@yandex.ru

Abstract. The work is devoted to the study of the electrochemical behavior of nanostructured coatings of the Ti-Al-Cu-N and Ti-Al-Ni-N systems in acidic and alkaline media and the comparison of the obtained data with the results of the behavior of VK6 hard-alloy plates without coatings and with a Ti-Al-N coating (content Al ~ 1 at.% in all coatings). These coatings were obtained using the arc-PVD method. Nanostructuring was achieved according to the multiphase principle, by introducing metal components into the coating composition, which are slightly soluble in the nitride component. It has been established that the introduction of metal components into the composition of ceramic coatings does not significantly impair their corrosion resistance, which makes it possible to expand the area of their application in cutting operations with the use of cutting fluids in a wide pH range.

Keywords: electrochemistry, nanostructure, high hardness coatings

РЕЗОЛЬНО-ОВОЛАЧНЫЕ ПЕНОКОМПОЗИТЫ ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСОВ ПОСТОЯННОГО ТОКА НА ПРОЦЕСС ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Тет Наинг Со, Солис Пинарготе Нестор Вашингтон, Пристинский Ю. О., Тет У
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
Москва, Вадковский переулок, д.1, 127055
kothetnaingsoe6151@gmail.com

Аннотация: Одним из малоизученных направлений процесса искрового плазменного спекания (ИПС) является влияние параметров импульсов постоянного тока (ИПТ) на свойства спекаемых материалов. Варьирование этого фактора является настолько обширным для каждого материала, что всего лишь несколько работ были посвящены этому исследованию. В этой работе приводится обзор нескольких исследований, посвящённых влиянию параметров ИПТ на возникающие при спекании фазовые превращения, а также на относительную плотность, пористость, механические и трибологические свойства различных спеченных образцов при ИПС.

Ключевые слова: Искровое плазменное спекание (ИПС), импульсы постоянного тока (ИПТ)

Введение

Искровое плазменное спекание (ИПС), также известное в английской литературе как “Spark Plasma sintering” – это новая и инновационная технология спекания, которая становится все более популярной для изготовления наноструктурированных, композитных и градиентных материалов. Данный метод спекания основан на модифицированном процессе горячего прессования, в котором электрический ток проходит непосредственно через пресс-форму и спекаемый материал, а не через внешний нагреватель.

На рисунке 1 показана схема процесса ИПС. Из рисунка видно, что установка для спекания снабжена одноосным прессом, токоподводящими пуансонами и матрицей, вакуумной камерой, генератором импульсов постоянного тока (ИПТ), а также системами для контроля рабочей атмосферы, измерения положения пуансонов, давления и температуры.

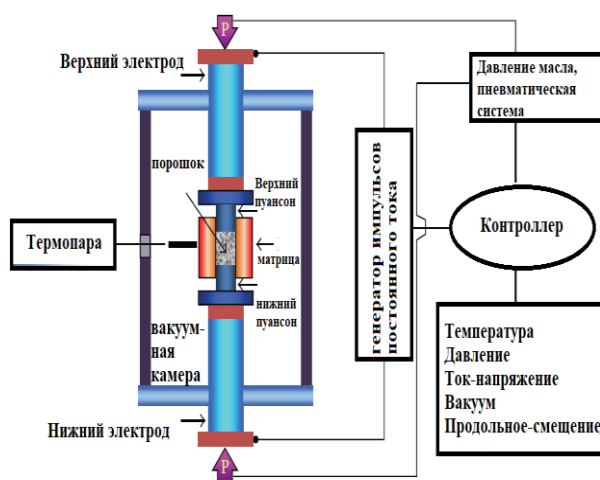


Рисунок 1 - схема процесса искрового плазменного спекания [1].

Управление температурой спекания возможно благодаря ее программированию, в котором устанавливаются параметры импульсов тока, скорость нагрева, температурные значения и время выдержки образцов при требуемой температуре спекания.

ИПТ, которые протекают через токоподводящие пуансоны и матрицу, способствуют спеканию в процессе ИПС в отличие от горячего прессования, в котором применяются вольфрамовые элементы сопротивления для нагрева пресс-форм. Благодаря применению ИПТ и проявлению так называемого "искрового плазменного эффекта" достигаются очень высокие скорости нагрева (от 100 до 1000 °/мин), короткие технологические циклы, что снижает температуру спекания, что, в свою очередь, способствует торможению роста зерна и достижению сбалансированного структурного состояния. Кроме того, приложение одноосного давления при спекании помогает пластичному течению материала, что приводит к достижению плотности материалов близких к их теоретическим значениям. Все это позволяет создавать новые композиционные материалы с уникальными свойствами и составами, которые не были достигнуты до сих пор на субмикронном или наноуровне.

Рисунке 2 схематично показывает процесс протекания ИПТ через порошковые частицы и их прилипание при ИПС. На рисунке видно, что искровой разряд может появляться в зазоре или в точке контакта между

частицами материала, где мгновенно генерируется локальный высокотемпературный нагрев, от нескольких до десяти тысяч градусов. При таких условиях возникает расплавление и испарение поверхностных слоев частиц, что, в свою очередь, приводит к их обезгаживанию, т.е. к очищению их поверхности от адсорбированного газа, которое резко улучшает способность частиц к спеканию. Такой большой температурный градиент создает интенсивный термодиффузионный поток атомов из горячих областей поверхности спекаемых частиц в холодные. Далее, поверхностные атомы под действием давления Лапласа концентрируются в области будущего перешейка и вызывают его рост до полного слияния двух частиц порошка.

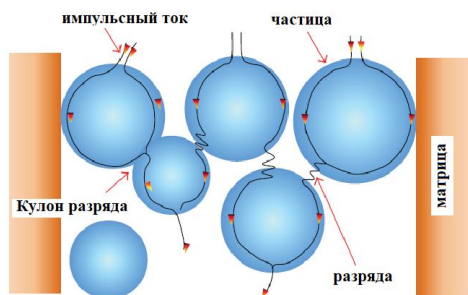


Рисунок 2 – Схематичное изображение процесса протекания ИПТ через частицы [1]

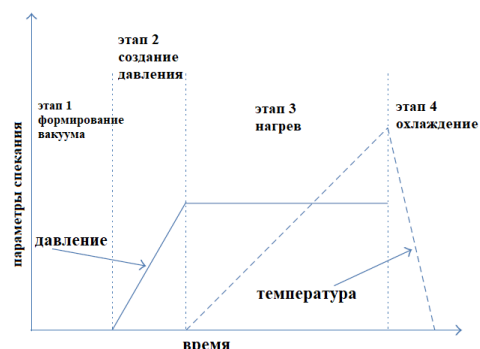


Рисунок 3 – Основные этапы процесса ИПС [1]

Процесс ИПС чаще всего осуществляется в четыре основных этапа: формирование вакуума в камере, прессование материала, нагрев до температуры спекания и охлаждение (рис. 3). Первый этап выполняется для создания вакуума и удаления газов, которые могли остаться в исходном порошке. При этом материал предварительно прессуется за счет одноосного прижима пуансонов с начальным усилием, которое зависит от модели ИПС и может варьироваться от 2 кН до нескольких десятков тысяч ньютонов. На втором этапе происходит прессование спекаемого материала с рабочим давлением, максимальное значение которого может достичь 80 – 100 МПа в графитовых матрицах, и до нескольких сот мегапаскалей при использовании керамических пуансонов и матриц. На третьем этапе происходит нагрев материала за счет протекания ИПТ большой мощности через токоподводящие пуансоны и матрицу. На данном этапе, процесс нагрева можно делить на три основных стадии: 1) нагрев до температуры 150-200 °С для удаления оставшейся влаги; 2) нагрев до половины температуры спекания материала, где происходит активное уплотнение и наращивание прочности материала; 3) окончательный нагрев до температуры спекания (примерно до 0,7 – 0,8 температуры спекания материала) и ее выдержки для достижения максимальной плотности и механических свойств. Последний этап процесса ИПС заключается в контролируемом охлаждении спеченного образца и извлечении матрицы из зоны обработки.

Влияние параметров импульсов постоянного тока на свойства материалов при ИПС

Одним из малоизученных направлений процесса ИПС является влияние параметров ИПТ на свойства спекаемых материалов. Варьирование этого фактора является настолько обширным для каждого материала, что всего лишь несколько работ были посвящены этому исследованию. Например, в работе [3] авторы Дан и др. исследовали влияние различных импульсов тока на плотность спеченного образца и формирование температуры в зоне спекания порошка оксида алюминия (Al_2O_3) при ИПС. В ходе исследования температура спекания находилась в диапазоне от 1100 °С до 1400 °С в течение 5 мин при одноосном давлении 30 МПа в вакууме. В работе был использован обычный генератор тока ИПС для создания ИПТ 12:2, где 12 – количество включенных подряд импульсов (нагрев), а 2 – количество выключенных подряд импульсов (охлаждение), а для сравнения результатов применялся инверторный генератор для создания импульсного тока 40:10 с частотой 16 кГц. На рисунке 4 показаны формы сигналов тока, подаваемых для достижения и выдержки температуры спекания 1200 °С с помощью генератора ИПТ 12:2 (рис.4а) и инверторного генератора 40:10 (рис.4б).

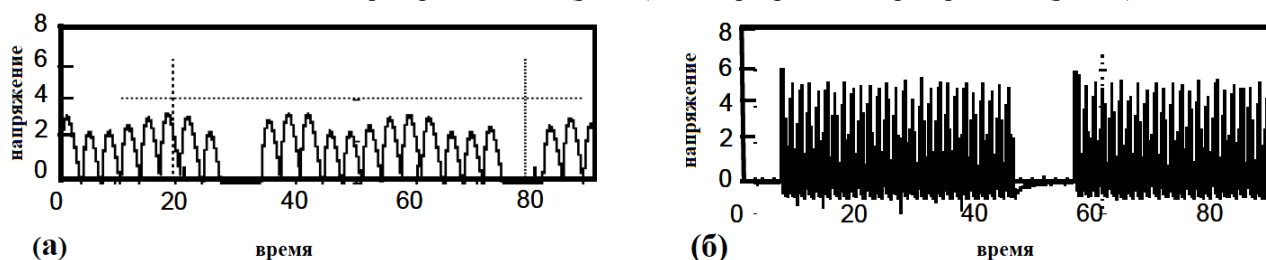


Рисунок 4 – Формы импульсных токов для температуры спекания при 1200 °С с помощью: (а) генератора импульсов постоянного тока 12:2 и (б) инверторного генератора 40:10 [3].

Авторами этой работы было определено, что форма импульсного тока влияет на температуру образца, но не оказывает прямого воздействия на его степень уплотнения. При этом, было установлено, что температура

образца по его диаметру была на 20-30 К выше, чем в его центре. А разница температур по диаметру и центру образцов, спеченных с помощью импульсов постоянного тока 12:2 была примерно на 10 К ниже, чем импульсов 40:10. Кроме того, относительная плотность спеченных образцов увеличивалась, в основном, с увеличением температуры образца, даже при различных формах импульсных токов.

В другой работе [4] было изучено влияние параметров тока на плотность спеченного образца $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$. Для проведения работ, авторами была выбрана температура 1750 °С со скоростью нагрева 100 °С/мин и временем выдержки 10 мин, при давлении 35 МПа. Нагрев материала осуществлялся с помощью непрерывного (0 Гц) и импульсного (10⁵ Гц) постоянных токов. В результате было установлено, что все композитные образцы достигали высокой плотности при одном и том же цикле нагрева, но с поразительно разной степенью трансформации α - β фаз и конечной микроструктурой. Кроме того, было доказано, что температуры формирования жидкой фазы и перегруппировка частиц зависят от размера и содержания частиц TiN, что подтверждает гипотезу о локальном нагреве и активации механизма электросмачивания с помощью жидкостного спекания керамики на основе Si_3N_4 . Несмотря на полезный эффект смачивания частиц на начальной стадии процесса спекания, присутствие фазы нано-TiN тормозит процесс осаждения раствора. Переход α - Si_3N_4 к β - Si_3N_4 уменьшался со снижением размера частиц TiN и увеличением содержания нано-TiN. Вместе с тем, конечная микроструктура была сильно связана с трансформацией α - β фаз. Однако, было установлено, что образцы Si_3N_4 , содержащие микро-TiN являются более чувствительными к постоянному току благодаря локальному джоулевому нагреву, возникающему при протекании тока через образец. С другой стороны, импульсный ток более эффективен для спекания Si_3N_4 , содержащего нано-TiN, благодаря появлению искрового разряда и плазмы в зоне контакта между частицами.

В работе [5] авторы исследовали влияние параметров ИПТ на кинетический и координационный механизмы межфазной связи и кристаллизации при процессе ИПС образцов $[\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.05}\text{Si}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$. Материал спекался при температуре 520 °С и давлении 600 МПа (применяемом в течение всего процесса) после предварительного спекания с различными режимами импульсов постоянного тока (2:9; 2:2 и 12:2). Наилучшие результаты были получены при соотношении импульсов тока 2:9. Помимо этого, достижение высоких механических свойств после спекания с помощью ИПТ 2:9 стекловидного сплава на основе Fe может быть объяснено отсутствием кристаллизации металлической стекловидной матрицы и присутствием хорошего связующего состояния между частицами. Короткое время нагрева в соотношении импульсов 2:9, приводило к тому, что при спекании пограничные области частиц получают высокую энергию для спекания порошков аморфных сплавов на основе Fe, а большое время охлаждения этого соотношения играет важную роль в предотвращении кристаллизации аморфного сплава.

В научной литературе можно встретить еще одно интересное исследование [6], в котором изучалось применение ИПТ на плотность после спекания, а также на механические и трибологические свойства образцов из керамического ZrB_2 . Результаты работы показали, что максимальная относительная плотность (98,65 %, измеренная методом Архимеда) была достигнута при ИПТ, где длительность включенного импульса – 50 мс, а длительность его выключения – 5 мс. Кроме того, при этих параметрах ИПТ образцы ZrB_2 получили следующие значения механических свойств, табл. 1.

Таблица 1 – Механические свойства спеченных образцов ZrB_2 [6]

Твердости по Виккерсу HV1	Трещиностойкость	Объем износа (при 10 Н)	скорость износа (при 10 Н)
16,64 ГПа	4,69 МПа м ^{0,5}	4,05 × 10 ⁴ μм ³	1,01 × 10 ⁻³ мм ³ /Н·м

С другой стороны, минимальная относительная плотность (97,41%) керамического ZrB_2 была получена при ИПТ с длительностью включенного импульса – 10 мс, а длительность его выключения – 1 мс. При этом твердость образца составила 15,32 ГПа. Для сравнения полученных результатов, авторы спекли образцы ZrB_2 с применением постоянного тока (без каких-либо импульсов), в которых максимальная достигнутая относительная плотность была 98,58%, а их максимальная твердость достигла 15,69 ГПа. Кроме того, рентгеновский анализ показал, что размер кристаллитов при спекании с ИПТ 50:5 мс составлял 83 нм, а для спеченных образцов с постоянным током без импульсов – 99 нм.

Очень свежая работа, посвящённая изучению влияния импульсного тока при ИПС на свойства различных материалов, была опубликована в диссертации Якуба Синерта [7]. Автор в своей работе изучал получаемую пористость наноникелевого (nNi) порошка при одноосном давлении 100 МПа, с использованием различных температур спекания (от 300 °С до 435 °С) и ИПТ (5:15; 15:5; 5:5; 25:75; 75:25; 50:50, где числитель дроби указывает на длительность включенного импульса, а знаменатель на длительность его выключения). Образцы наноникеля, спеченные ИПТ 5:15 и 25:75 достигли самых высоких температурных значений нагрева по сравнению с процессом, где применялся постоянный ток (без каких-либо импульсов). А спеченный образец при ИПТ 15:5 имел самую низкую относительную плотность, чем другие образцы из nNi.

Кроме того, авторы работы [7] изготавливали образцы из порошка AlNi методом ИПС. В данном исследовании применялось одноосное давление 100 МПа, различные температуры спекания (от 1000 °С до 1350 °С) и ИПТ (5:15; 15:5; 5:5; 25:75; 75:25; 50:50). После анализа спеченных образцов AlNi было определено, что самая низкая пористость этих образцов (4,45 %) была достигнута при применении ИПТ 15:5 и 5:5, при которых

достигаются самые высокие температурные значения нагрева в течение исследования. А самая максимальная пористость (4,65%) относилась к образам AlNi, спечённые при ИПТ (5:15), рис. 5.

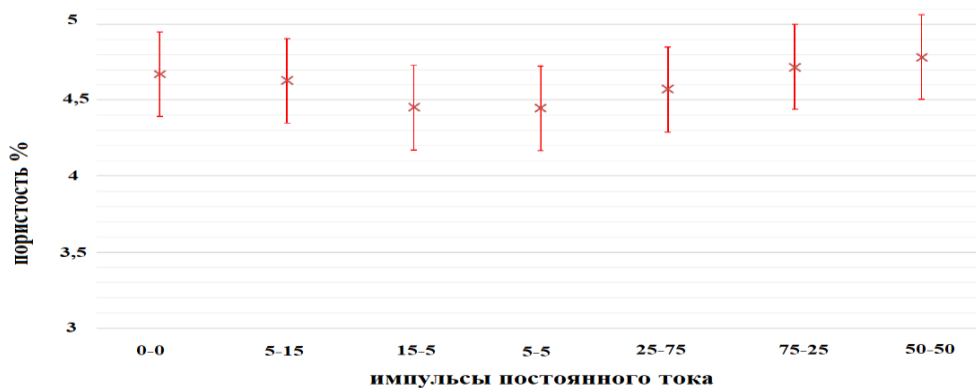


Рисунок 5 – Зависимость пористости образцов AlNi от импульсов постоянного тока [7].

В научной литературе встречается работа, в которой изучалось влияние параметров ИПС на уплотнение и механические свойства карбида бора (B_4C) [8]. В исследовании, образцы спекались при ИПТ (5:5) и одноосном давлении 50 МПа, а температура спекания находилась в интервале от 1100 °С до 1800 °С. Теоретическая плотность образцов из карбида бора была получена при температуре 1800 °С и времени выдержки 15 мин, что является более низкой температурой по сравнению с обычными методами спекания (2000°С и 12 мин времени выдержки), в которых достигается относительная плотность в 95% от теоретической. Помимо этого, при микроструктурном анализе были выявлены локальные расплавленные структуры в точке контакта между частицами B_4C , что является прямым доказательством преобладания эффекта джоулевого нагрева при ИПС.

Кроме того, в ходе исследования было установлено, что способность к спеканию частиц карбида бора возрастает с повышением температуры. Наблюдался быстрый рост плотности этого материала при температуре 1500 °С. К тому же, увеличение времени выдержки также увеличивает плотность карбида бора.

Анализ спеченного материала показал, что размер зерен находился в интервале от 2 до 6 мкм. Это означает, что сам процесс ИПС эффективно способствует торможению роста зерна, приводящее к увеличению твердости спеченных образцов от 0,2 ГПа до 37,2 ГПа, когда плотность спеченного образца увеличивается с 65% до почти теоретического значения. Вблизи теоретической плотности, образцы B_4C имеют трещиностойкость 2,8 МПа $m^{0,5}$ и это значение увеличивается с уменьшением плотности образцов до максимального значения 5,8 МПа $m^{0,5}$, которое соответствует относительной плотности 91%. Помимо этого, модуль упругости увеличивается с увеличением плотности и достигает максимального значения 570 ГПа при 100% относительной плотности карбида бора. Данные исследований приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2–Влияние частоты импульсов на уплотнение карбида бора [8].

T, (°C)	dwel, (мин)	P, (МПа)	Параметры ИПТ (мс)	Отн. Плот., (%)
1600	15	50	100:1	81
1600	15	50	50:1	81.5
1600	15	50	10:1	82.7
1600	15	50	5:5	81.8

T – Температура спекания; dwel – время выдержки; P – одноосное давление; Параметры ИПТ – параметры импульсов постоянного тока; Отн. Плот. – относительная плотность.

Таблица 3– Параметры ИПС и механические свойства спеченного карбида бора [8].

T, (°C)	dwel, (мин)	P, (МПа)	Параметры ИПТ, (мс)	Отн. Плот., (%)	HV, (ГПа)	E, (ГПа)	K _{IC} , (МПа)
1100	15	50	5:5	65	0.2	19	-
1200	15	50	5:5	65.8	0.2	39	-
1300	15	50	5:5	66.5	0.4	45	-
1400	15	50	5:5	70.5	0.9	74	-
1500	15	50	5:5	71.8	2.4	105	-
1600	15	50	5:5	81.8	6.7	138	-
1700	15	50	5:5	94.4	32	418	4.3
1800	5	50	5:5	91	25.7	403	5.8
1800	10	50	5:5	96	33.3	447	3.1
1800	15	50	5:5	100	37.2	570	2.8

T – Температура спекания; dwel – время выдержки; P – одноосное давление; Параметры ИПТ – параметры импульсов постоянного тока;

Отн. Плот. – относительная плотность; HV – Твердость по Виккерсу; E – модуль упругости; K_{IC} – трещиностойкость.

Выводы

В настоящее время ИПС является эффективным методом упрочнения металлических и керамических материалов, в том числе нанокомпозитов. Его преимущества, такие как высокая скорость нагрева и охлаждения, высокая воспроизводимость результатов, легкая контролируемость процесса и др., позволяют добиваться повышенных физико-механических свойств различных композитов.

Однако, анализ литературных работ показывает, что одним из малоизученных направлений процесса ИПС является влияние параметров ИПТ на свойства спекаемых материалов. Установлено, что и использованием непрерывного и импульсных токов всекомпозиты достигают высокой плотности при одном и том же цикле нагрева, но при этом материалы отличаются конечной микроструктурой и различной трансформацией фаз (например, α/β фазы Si_3N_4).

Было определено, что температуры формирования жидкой фазы зависят от размера и количества частиц упрочняющих фаз в композитах, что доказывает формирование локального нагрева и механизма электросмачивания. Так же показано, что короткое время нагрева в соотношении импульсов 2:9, благоприятно влияет на физико-механические свойства аморфных сплавов на основе Fe, при этом, большое время охлаждения играет важную роль в предотвращении кристаллизации подобных сплавов. Так же параметры ИПТ влияют на показатель относительной плотности спеченных образцов. Установлены зависимости физико-механических свойств различных материалов, таких как B_4C , AlNi , nNi , от параметров ИПТ. Все это позволяет сделать вывод о том, что влияние параметров источника постоянного тока на свойства спекаемого образца в процессе ИПС, является весомым и требует дополнительных исследований для разных групп материалов.

Литература:

1. Sahed N., Zafar I., Khalil A., Hakeem A.S., Nasser A.A., Laoui T., Al-Qutub A., Kirchner R. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review. *Journal of Nanomaterials* Volume 2012, 4 June 2012.
2. Kessel H.U., Hennicke J., Kirchner R., Kessel T. Rapid sintering of novel materials by FAST/SPS—further development to the point of an industrial production process with high cost efficiency. FCT Systeme GmbH, Rauenstein, Germany, 2010.
3. Dang K., Nanko M., Kawahara M., Takei S. Densification of Alumina Powder by Using PECS Process with Different Pulse Electric Current Waveforms. *Materials Science Forum*, April 2009, Volumes 620-622:101-104.
4. Zuo F., Meng F., Lin D.T., Lv J., Yu J.J., Chen Q., Wang H.J., He F.P., Senger M., Lin H.T. Effect of current pattern and conductive phase on sintering behavior of Si_3N_4 -based ceramic composite. *Ceramics International*, volume 44, Issue 8, 1 June 2018, Pages 9561-9567.
5. Sun Y., Shao H., Zhao Z. Effect of DC Pulse Patterns on Spark Plasma Sintering Process of $[\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{B}_{0.05}\text{Si}_{0.2}]_{96}\text{Nb}_4$ Bulk Metallic Glass. *Materials Science Forum*, volume 849:28-33.
6. Chakraborty S., Mallick A.R., Debnath D., Das P.K. Densification, mechanical and tribological properties of ZrB_2 by SPS: Effect of pulsed current. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, volume 48, January 2015, Pages 150-156.
7. Cinert J. Study of mechanisms of the spark plasma sintering technique. Doctoral Thesis (Ph.D.). Prague, February 2018.
8. Sairam K., Sonber J.K., Murthy T.S.R.Ch., Subramanian C., Fotedar R.K., Nanekar P., Hubli R.C. Influence of spark plasma sintering parameters on densification and mechanical properties of boron carbide. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, volume 42, January 2014, Pages 185-192.

INFLUENCE OF A DC PULSE CURRENT PATTERN ON SPARK PLASMA SINTERING

Thet Naing Soe, Solis Pinargote Nestor Washington, Pristinskiy Yuri olegovich, Thet Oo

¹ "Moscow State Technological University "STANKIN" (MSTU "STANKIN")

Moscow, Vadkovsky pereulok, house 1, 127055

e-mail: kothetnaingsoe6151@gmail.com

Abstract: One of the little-studied fields of the spark plasma sintering (SPS) process is the influence of DC pulse current patterns on the properties of sintered materials. The study of this field in SPS is very difficult and only a few articles related to it have been published. This article reviews various investigations on the influence of DC pulse current patterns on the phase transformations that occur during sintering, as well as the relative density, porosity, mechanical and tribological properties of various samples sintered by SPS.

Keywords: Spark plasma sintering (SPS), direct current pulses, DC pulse current patterns.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЧНОСТИ БЕТОНА

Гавриш В.М., Чайка Т.В., Гавриш О.П., Олейник А.Ю.
ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»
ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, Россия
e-mail: vmgavrish@sevsu.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния наномодифицирующих добавок (WC, WO₃, смеси карбидов W и Ti), полученных из твердосплавного лома, на прочностные характеристики бетона. Установлено положительное влияние предложенных добавок на прочностные свойства бетона.

Ключевые слова: наномодификатор, бетон, нанопорошок, прочность на сжатие.

Введение

На сегодняшний день наноиндустрия является перспективным направлением в науке и технике, стремительно развивающаяся во всем мире. Широкая область применения и уникальные функциональные и модифицирующие свойства наноматериалов, обусловленные их особыми объемными и поверхностными характеристиками, сделали их объектом повышенного интереса. Исследования и разработки российских и зарубежных исследователей показали, что нанотехнологии могут значительно улучшить эксплуатационные характеристики традиционных строительных материалов (бетон, цемент, кирпич и другие), таких как, повышение прочности, морозостойкости, стойкость к истиранию, коррозионная стойкость и другие [1-2]. В качестве модификаторов строительных материалов перспективными считаются углеродные наноструктуры, диоксид титана, оксид алюминия, оксид железа и др. [3-5].

Однако спрос на нанотехнологичные материалы в строительной отрасли, ограничен, так как внедрение наномодификаторов имеет ряд сложностей, одно из которых это их стоимость и отсутствие технологий позволяющих получать наномодификаторы высокой чистоты в промышленных масштабах. Существующие на сегодня основные способы получения наномодификаторов характеризуются применением дорогостоящего и энергоемкого оборудования, что объясняет высокую стоимость нанотехнологической продукции и малые объемы производства нанопорошков и соответственно препятствует их внедрению в строительную отрасль.

Решением данной проблемы, может стать использование способа получения нанопорошков металлов их соединений (карбидов, оксидов) из твердосплавных изделий и отходов производства, предложенная авторами [6]. Данная технология получения наномодификаторов является уникальной и не имеет аналогов в мире, позволяет получать различные нанопорошки по низкой, по сравнению с аналогами стоимости, и возможностью производства порошков в больших объемах.

Экспериментальная часть.

Для проведения экспериментальных исследований применялись следующие сырьевые материалы:

– Портландцемент ССПЦ 500Д20 Новороссийский цемент с минеральными добавками (ГОСТ 31357–2007).

– Заполнители: мелкий заполнитель – песок морской серый, фракция 1,5–2 мм (ГОСТ 8736–2014), крупный заполнитель – щебень плотных горных пород, фракция 5–10, 10–15 мм (ГОСТ 8267–93).

Рабочий состав бетонных образцов без добавок имел следующее соотношение: Цемент : Песок : Щебень : Вода = 1 : 2,4 : 4,3 : 0,6.

Соблюдая соотношение рабочего раствора были приготовлены замесы с различным содержанием и видом модификатора (0,12, 0,24, 0,36, 0,48, 0,60 % масс.) а также контрольный замес, без использования добавок. В качестве наномодификаторов использовали порошки, полученные из твердосплавных отходов [6]: карбид вольфрама WC, оксид вольфрама WO₃, смесь карбидов вольфрама и титана. WC, TiC. Модификаторы представляют собой нанобъекты различной формы (наночастицы, нанопластины) менее 100 нм. Частицы более 100 нм представлены в виде агломератов частиц неправильной формы.

Испытание на прочность при сжатии исследуемых бетонных образцов производили в расчетном возрасте 28 дней на испытательной машине ИП-500-1 (ГОСТ 10180-2012).

Анализ результатов эксперимента

Результаты исследований влияния наномодификаторов на прочностные свойства бетона представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Прочность на сжатия (МПа) бетона в зависимости от концентрации и вида наномодификатора

Модификатор	Концентрация модификатора бетона, % масс.					
	0	0,12	0,24	0,36	0,48	0,60
WC	10.29	12.87	13.33	15.44	10.90	9.20
WO ₃	10.29	11.81	12.26	11.05	11.51	14.08
WC+TiC	10.29	13.33	15.00	11.51	11.36	19.68

Полученные результаты показывают положительное влияние наномодификаторов, полученных из твердосплавного лома на прочностные характеристики бетона. Различия в приросте прочности можно объяснить неоднородным распределением нанопорошка в объеме бетонного образца.

Небольшой прирост прочности у бетона с наномодификатором оксида вольфрама, относительно других модификаторов, связано с высокой способностью данного порошка к агломерации.

Максимальное изменение прочности, более 91% достигается при использовании модификатора WC, TiC при его концентрации в смеси 0,6 %. При использовании наномодификатора WC максимальное изменение прочности составляет более 50% при его концентрации в смеси 0,36%, при WO₃ –прирост прочности более 36 % при концентрации его в смеси 0,6 %.

Выводы

На основании полученных результатов установлено положительное влияние предложенных добавок на прочностные свойства бетона. Максимальный прирост прочности бетонных образцов в диапазоне исследуемых концентраций составляет более 91% при использовании модификатора, состоящего из смеси карбидов (WC, TiC) при его концентрации в смеси 0,6 %, более 50% при использовании наномодификатора карбид вольфрама (WC) при его концентрации в смеси 0,36%, более 36 % при использовании оксида вольфрама(WO₃) при концентрации его в смеси 0,6 %.

Предлагаемая сырьевая смесь для высокопрочного бетона на основе портландцемента, песка, щебня и модификатора в виде нанопластин тугоплавких металлов и их соединений (смеси карбидов вольфрама и титана, карбида вольфрама; оксида вольфрама) может быть использована для изготовления изделий из бетона гражданском и промышленном строительстве, в том числе для производства гидротехнических сооружений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-43-920001).

Литература:

1. Gokuc Y. T., Turunç S. Use of Nanotechnological Building Materials in the Turkish Construction Industry. J. Sustain. Construct. Mater. Technol., 2019, vol.4(1), pp. 296-305.
2. Lyubomirskiy N., Bakhtina T., Bakhtin A., Fedorkin S. The carbonate hardening lime construction material properties formation during their long-term storage and use under normal conditions. Materials Science Forum., 2019, vol. 974 , pp. 187-194.
3. Tolchkov Yu., Mikhaleva Z., Tkachev A. Modifying Building Composites with Carbon Nanostructures. Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta, 2019 vol. 25, pp. 161-172.
4. Bodnarova L., Hela R., Sedlacek D. Effect of Inorganic SiO₂ Nanofibers in High Strength Cementitious Composites. MATEC Web of Conferences, 2019, vol. 278, pp. 1-5.
5. Mohajerani A., Burnett L., Smith J. et al. Nanoparticles in Construction Materials and Other Applications, and Implications of Nanoparticle Use. J. Materials, 2019, vol. 2, 3052, pp. 1-25.
6. Gavrish V.M., Gavrish M.V., Baranov G.A., Chayka T.V., Derbasova N.M., UA Patent 91420 U, 2014, 14p.

STUDY OF THE EFFECT OF NANO-DISPERSIVE ADDITIVES ON CHANGES IN THE STRENGTH OF CONCRETE

Gavrish V.M., Chayka T.V., Gavrish O.P., Oleynik A.Yu.
Sevastopol State University
Universitetskaya St., 33, Sevastopol, 299053, Russia
e-mail: vmgavrish@sevsu.ru

Abstract. The results of research into the effect of nanomodifying additives (WC, WO₃, WC and TiC carbide mixtures) obtained from carbide scrap on concrete strength characteristics are presented. The positive effect of the proposed additives on the strength properties of concrete has been established.

Key words: nanomodifier, concrete, nanopowder, compressive strength

УВЕЛИЧЕНИЕ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ СТЕКЛОПЛАСТИКА ПРИ ЕГО МОДИФИКАЦИИ НАНОПОРОШКОМ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

Гавриш В. М.¹, Чайка Т.В.¹, Олейник А.Ю.¹, Гавриш О.П.²

¹ Научно образовательный центр «Перспективные технологии и материалы», Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

² Кафедра радиозащиты и экологической безопасности Севастопольский государственный университет
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail: vmgavrish@sevsu.ru

Аннотация. Представлены результаты испытаний образцов стеклопластика, изготовленного из стекловолокна Lavesan (Италия) и связующего вещества - эпоксидной смолы EPR 320, модифицированного нанопорошком карбида вольфрама WC. Показано положительное влияние нанодобавки WC на предел прочности на разрыв стеклопластика. При добавлении нанопорошка карбида вольфрама в концентрации 1...4% от массы связующего вещества увеличение прочности на разрыв стеклопластика составило более чем 1,5 ... 2,5 раза.

Ключевые слова: стеклопластик, эпоксидная смола, нанопорошок, карбидвольфрама, прочность на разрыв.

Введение

Наиболее популярными армирующими наполнителями композитных материалов являются: углеткани и стеклоткани различного плетения [1]. В последние десятилетия проявляется интерес к улучшению физико-механических характеристик полимерных композитных материалов путём введения наноразмерных частиц в связующее, таких как, нанотрубки астралены, фуллерены, мелко- и нанодисперсные порошки минерального и органического происхождения [2]. Однако широкое применение наномодификаторов сдерживается их высокой стоимостью и малыми объемами производства.

Для решения данной проблемы авторами предлагается использование нанопорошков металлов и их соединений, полученных по уникальной технологии изготовления нанопорошков металлов, карбидов, нитридов и оксидов из твердосплавных отходов производства [3, 4].

Данный способ обеспечивает получение массовых объемов наноразмерного порошка, по относительно низкой цене, что позволит относительно не дорого модифицировать полимерную составляющую композитных материалов.

Материалы и методы исследования

Для эксперимента, в качестве основы для изготовления стеклопластика использовали стеклоткань Lavesan (Италия) имеющие следующие характеристики: плотность 162 г/м², плетение твилл 2х2, толщина 0,16 мм. В качестве связующего вещества стеклоткани использовали эпоксидную смолу EPR 320 Momentive (Нидерланды), марка отвердителя EPH 162.

В качестве модификатора стеклопластика использовался нанопорошок карбида вольфрама WC, полученный по технологии [4]. Порошок карбида вольфрама представляет собой в основном нанопластины размером от 40 до 200 нм.

Для эксперимента были изготовлены образцы 150х30х1 мм, состоящие из трех слоев стеклоткани с различным содержанием нанопорошка, от 0 до 10% от массы используемой эпоксидной смолы, с шагом 1 %. Изготовлено 33 образца по 3 на каждую концентрацию. Испытания на прочность при разрыве проводились на универсальной испытательной машине ТРМ – 500 «Тоschline» при скорости нагружения 20 мм/мин до полного разрушения образца. Рабочая длина образца составляла 70 мм, ширина 30 мм.

Анализ результатов

В ходе проведения испытаний получены значения предела прочности при разрыве для всех исследуемых образцов стеклопластика. Изменения прочности на разрыв (%) по сравнению с контрольным образцом (без использования нанопорошка) представлены на рисунке 1.

Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии наномодификатора в исследуемом диапазоне на предел прочности на разрыв исследуемых образцов стеклопластиков. При содержании нанопорошка в эпоксидной смоле 1 %, прочность на разрыв стеклопластика увеличивается более чем в 1,5 раза. Максимальное изменение прочности стеклопластика - более чем в 2,5 раза достигается при содержании нанопорошка 4 % от массы эпоксидной смолы.

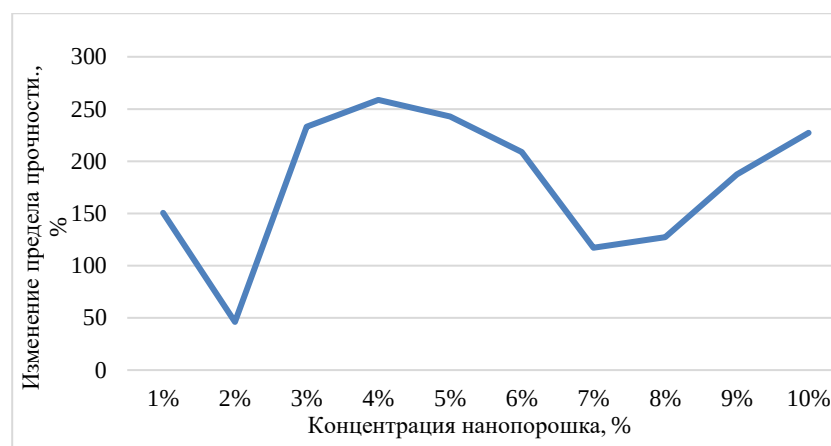


Рисунок 1– Изменение предела прочности при разрыве стеклопластика модифицированного нанопорошком карбида вольфрама по сравнению с контрольным образцом (без использования нанопорошка)

Выводы

По результатам эксперимента можно сделать следующие выводы:

- использование нанопорошка карбида вольфрама, положительно влияет на предел прочности на разрыв исследуемого стеклопластика.

- при добавлении нанопорошка карбида вольфрама от 1% до 4% от массы связующего вещества, прирост прочности на разрыв составляет от 1,5 до 2,5 раз.

Полученные результаты говорят о широком потенциале применения данных модификаторов для решения задач повышения прочности и облегчения деталей и конструкций.

Литература:

1. Sidorina A I and Gunyaeva A G 2017 Woven reinforcing carbon fillers for polymer composite materials *Fibre Chemistry* 49(2) 97-100.
2. Awang Ngah S, and Taylor A C 2018 Fracture behaviour of rubber- and silica nanoparticle-toughened glass fibre composites under static and fatigue loading *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 109 239–256.
3. Gavrish M, Baranov G and Chayka T 2019 The study on agglomerates of WC, TiC, TaC nanopowder mixtures obtained from hard-alloy waste products *IOP J. Physics:Conf.* 1410 1-4.
4. Gavrish V, Gavrish M, Baranov G, Chayka T and Derbasova N 2014 *Pat UA91420U*.

STUDY OF INCREASING THE STRENGTH OF GRP MODIFIED WITH TUNGSTEN CARBIDE NANOPOWDER

Gavrish V.¹, Chaika T.¹, Oleynik A.¹, Gavrish O.²

¹Scientific and educational center "Advanced technologies and materials", Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Str., 299053, Sevastopol, Russian Federation

²Department of Radioecology and Environmental Safety, Sevastopol State University, 33 Universitetskaya Str., 299053, Sevastopol, Russian Federation

E-mail: vmgavrish@sevsu.ru

Abstract. Test results of fiberglass samples made of Lavesan (Italy) and a binder - EPR 320 epoxy resin modified with WC tungsten carbide nanopowder are presented. The positive effect of WC nano additive on the tensile strength is shown. With the addition of tungsten carbide nanopowder in the mass concentration of 1 ... 4% of the mass of the binding agent, the increase in tensile strength was more than 1.5 ... 2.5 times.

Key words: fiberglass, epoxy, nanopowder, tungsten carbide, tensile strength.

ИССЛЕДОВАНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МИКРОННОГО И СУБМИКРОННОГО РАЗМЕРА ИЗ ОТХОДОВ КАРЬЕРНОГО ПРОИЗВОДСТВА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ

Баранов Г.А. ¹, Гавриш В.М. ¹, Чайка Т.В. ¹, Турянский В.А. ¹, Дербасова Н.М. ², Гавриш О.П. ²

¹ Научно образовательный центр «Перспективные технологии и материалы», Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия

² Кафедра радиоэкологии и экологической безопасности Севастопольский государственный университет
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail: vmgavrish@sevsu.ru

Аннотация. Проведены исследования порошка диоксида кремния, разработанного в Научно-образовательном центре «Перспективные технологии и материалы» способом получения высокодисперсного аморфного диоксида кремния из отходов карьерного производства. Используя в качестве сырья глины, с содержанием связанного диоксида кремния более 40%, авторы синтезировали качественный и дешевый по себестоимости продукт. Используемые глины являются отходами карьерной добычи различных общераспространенных полезных ископаемых. После истощения карьеров, образованные терриконы с насыпью глин необходимо ликвидировать. Рассматриваемый способ позволяет использовать данные отходы в целях производства нового продукта. Результаты исследования показали соответствие качества производимого продукта техническим требованиям ГОСТа 9428-73. Анализ размера показал наличие частиц с диаметром от 50 нанометров до 4 микронов. Чистота продукта составила от 95 до 99%.

Ключевые слова: кремнезем, диоксид кремния, карьерные отвалы.

Введение

Производство диоксида кремния в промышленных масштабах является важной и необходимой задачей для достижения стабильно растущей экономики [1]. Прежде всего это связано с многофункциональностью этого продукта. Диоксид кремния представляет собой микронизированный, легкий порошок белого цвета, не обладающий вкусом и запахом, с нанопористой структурой частиц и выраженными сорбционными свойствами [2, 3]. Благодаря способности адсорбции, диоксид кремния применяется в медицине и для очистки вод от нефтяных пятен [4]. Высокая термоустойчивость позволяет использовать диоксид кремния в качестве теплоизолятора в строительной, ракетной промышленности. Кроме того, этот продукт используется в качестве добавки для создания композитов стройматериалов с улучшенными характеристиками [5].

Материалы и методы исследования

Использование глин, с содержанием диоксида кремния менее указанного минимума (40%), является экономически нецелесообразным. В ходе исследований было использовано сырье с различным содержанием диоксида кремния. Подробный химический анализ используемых пород представлен на Рисунке 1.

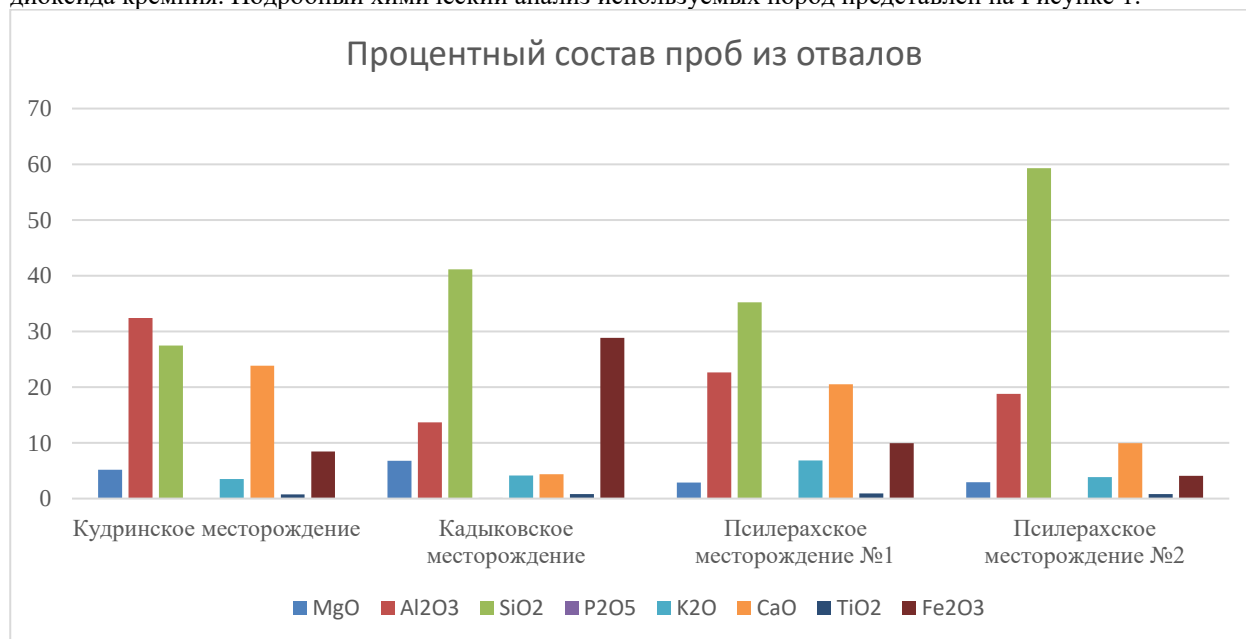


Рисунок 1 – Элементный состав проб из отвалов

Образцы отвалов отбирались согласно ГОСТ 17.4.4.02-2017. С каждого отвала отобрано по одной пробе. С Псилерахского отобрано две пробы.

Содержание диоксида кремния в исследуемых отвалах варьировалось от 16 до 52%. Кроме него в пробах содержалось значительное количество оксида кальция, который в ходе извлечения кремнезема оставался в нерастворимом осадке в виде гашенной извести, что делает возможным его дальнейшее применение в строительной промышленности.

Для синтеза анализируемого диоксида кремния использовался метод осаждения. Производство условно можно разделить на четыре этапа:

- 1) Предварительная подготовка сырья (измельчение, термообработка, магнитная сепарация)
- 2) Выщелачивание диоксида кремния
- 3) Осаждение
- 4) Промывание и сушка

В ходе работы анализировались такие характеристики полученного продукта, как размер частиц и чистота. Размер частиц полученного диоксида кремния определялся на сканирующем электронном микроскопе PHENOM proX фирмы: Phenom–World B.V. (Нидерланды) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. Максимальное увеличение 150000, разрешение 10 нм, ускоряющее напряжение 5, 10, 15 кВ. Для анализа размера, формы и морфологии частиц использовали программное обеспечение ParticleMetric, позволяющее анализировать изображения частиц.

Микрофотографии частиц исследуемого порошка диоксида кремния, полученные на сканирующем электронном микроскопе PHENOM proX при разном увеличении, представлены на рис. 2

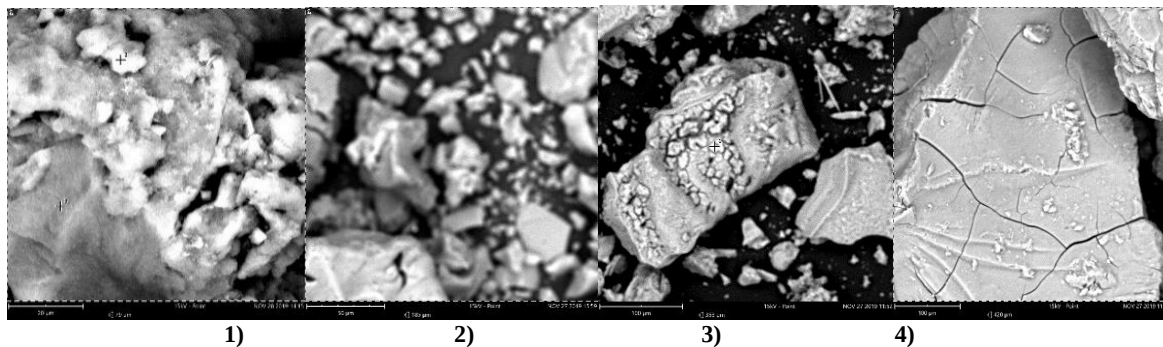


Рисунок 2 – Фотография порошка диоксида кремния: 1) проба Кудринского месторождения; 2) проба Кадыковского месторождения; 3) проба 1 Псилерахское месторождение; 4) проба 2 Псилерахское месторождение.

На фотографиях (рис. 2) можно наблюдать как частицы малых размеров, так и частицы более крупные, которые представляют собой агломераты – частицы, состоящие из совокупности мелких частиц разных размеров.

Результаты исследования

После синтеза диоксида кремния из проб, все четыре продукта были исследованы на элементный состав (рис. 3). Полученные данные указывают на небольшие примеси катионов натрия и частиц углерода в первых двух пробах. В последующих пробах данные примеси не наблюдались, а чистота продукта составляла более 99%.

Также важной характеристикой продукта является средний размер частиц. В качестве примера на рисунке 4 представлена диаграмма распределения частиц по размерам пробы № 2 Псилерахского месторождения. Размер частиц играет важную роль, так как именно этот показатель в большей степени влияет на свойства диоксида кремния. С уменьшением размера частиц увеличивается удельная площадь поверхности диоксида кремния, тем самым повышая его сорбционные и прочие свойства.

Диаграмма распределения частиц по размерам указывает на наличие преимущественно частиц, размером менее 4 микрон. При этом наличие частиц размером больше 4 микрон объясняется наличием прочно связанных совокупностей малых частиц – агломератов. Данные размеры оптимальны для большей части возможных применений диоксида кремния. Преимущественное наличие частиц наноразмеров делает рассматриваемый способ высокотехнологичным и крайне актуальным.

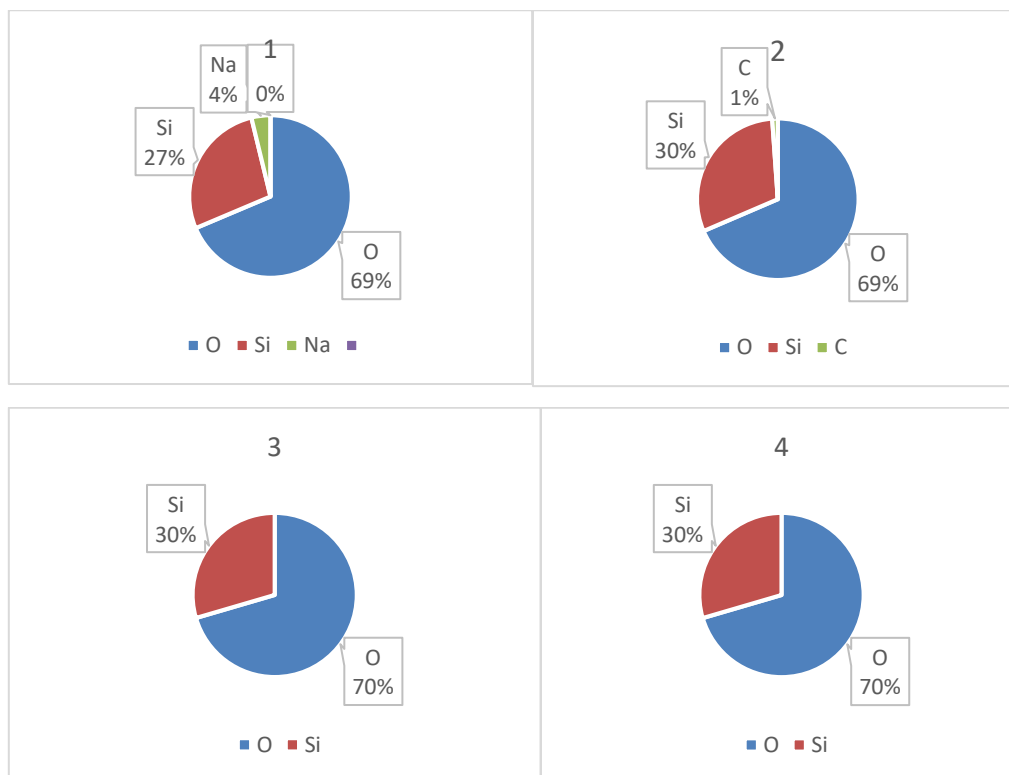


Рисунок 3 – состав в процентах готового продукта: 1) из пробы Кудринского месторождения; 2) из пробы Кадыковского месторождения; 3) из пробы № 1 Псилрахского месторождения; 4) из пробы № 2 Псилрахского месторождения

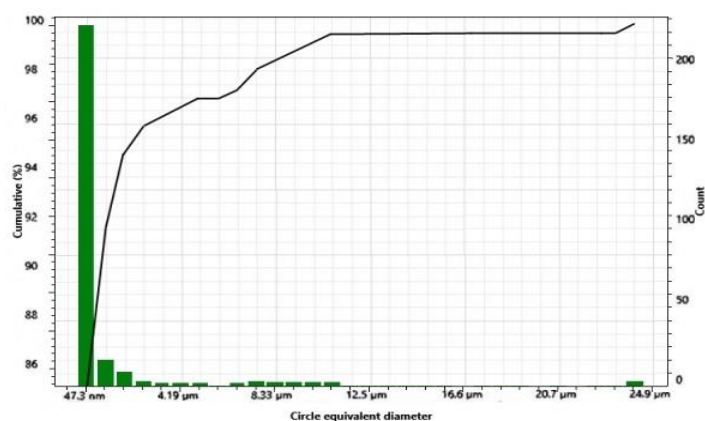


Рисунок 4 – Распределение частиц диоксида кремния по размерам

Выводы

Из полученных результатов исследования можно сделать следующие выводы:

- 1) Чистота диоксида кремния, синтезируемого по разработанному способу составляет 95-99%
- 2) Размерность получаемого продукта составляет от 50 нанометров до 4 микронов
- 3) Предлагаемый способ позволяет экономически выгодно использовать отходы карьерной добычи для производства продукта, соответствующего ГОСТу.

Таким образом, разработанный в НОЦ ПТИМ способ получения диоксида кремния из отходов карьерного производства позволяет получить диоксид кремния, который характеризуется малыми размерами, высокой чистотой и относительно невысокой стоимостью.

Литература:

1. Covindarao Venneti M.H. Utilization of rice hack a preliminary analysis. // Journal of Scientific and Industrial Research. 1980. V. 39. № 9. P. 495 – 515
2. Selyaev, V.P. Optimization of technological modes of synthesis of amorphous silicon dioxide from diatomaceous raw materials / Kupriyashkina LI, Selyaev PV, Kiselev NN, Kechutkina EL // Bulletin of the Volga territorial branch of the Russian Academy of Architecture and Construction Sciences. - 2019. -- p. 204-209.

3. Koksharov, S.A. The method of uniform distribution of nanosized silicon dioxide in a polymer binder of a composite material / Kornilova N.L. // Physics of fibrous materials: structure, properties, high technology and materials (smartex). - 2019.- No. 1. - p. 119-124.

4. Mofa, N.N. The complex use of mecha-nochemical and ultrasonic processing to obtain highly dispersed silicon dioxide for special pur-poses / Zhapekova AO, Sadykov BS, Bakkara A.E., Sakhan MG, Bekentaeva A.D., Mansurov Z.A. // Sorption and chromatographic processes. - 2019. - No. 2. - p. 123-132.

5. Alekseeva, O.V. Effect of silicon diox-ide concentration on the thermodynamic proper-ties of polystyrene-based composites / Ale-kseeva O.V., Noskov A.V., Guseinov S.S., Agafanov A.V. // Physicochemistry of the sur-face and protection of materials. - 2015. - No. 2. - p. 198.

INVESTIGATION OF MICRON AND SUBMICRON-SIZED SILICON DIOXIDE FROM OPENCAST MINING WASTE OBTAINED BY METHOD PRECIPITATION

BaranovG.A. ¹, GavrishV.M. ¹, ChaykaT.V. ¹, TuryanskyV.A. ¹,
DerbasovaN.M. ², GavrishO.P. ²

¹Scientific and educational center "Advanced technologies and materials", Sevastopol State University
33 Universitetskaya Str.,299053, Sevastopol, Russian Federation

²Department of Radioecology and Environmental Safety ,Sevastopol State University
33 Universitetskaya Str.,299053, Sevastopol, Russian Federation
e-mail: vmgavrish@sevsu.ru

Abstract. Research has been carried out on silicon dioxide powder developed at the Scientific and Educational Center "Advanced Technologies and Materials" Method of obtaining highly dispersed amorphous silicon dioxide from quarry waste. Using clays as materials, with the use of bound silicon dioxide in quantity more 40%, were synthesized high-quality and cheap cost of the product. The clays used are waste products from the quarrying of various common minerals.After the depletion of the quarries, the formed waste heaps with the embankment of clay must be eliminated. The considered method allows the use of this waste for the production of a new product. The results of the study showed that the quality of the produced product meets the technical requirements of GOST 9428-73. Size analysis showed particles with diameters ranging from 50 nanometers to 40 microns. The purity of the product ranged from 95 to 99%.

Keywords: silica, silicon dioxide, dumps.

ПОЛЮСНЫЙ НАНОКОНСТРУКТОР НА ПРИМЕРЕ УГЛЕРОДАСтрекалов С.Д.¹, Фролова М.А.²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград
Россия, 400005, г. Волгоград, просп. В.И. Ленина, д. 28
Тел.: (8442) 24-81-15, e-mail: rector@vstu.ru

²Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Севастопольский государственный университет»
Россия, Крым, г. Севастополь, ул. Курчатова 7, 299016
e-mail: frolova-85@mail.ru

Аннотация. В статье приводится полюсная модель строения атома углерода. Описаны достоинства применения метода схематичного отражения атомов и молекул при помощи полюсных моделей, в которых наглядно отражены оси, связывающие ядро и электроны, взаимодействующие с ним. Отрисовка строения позволяет наглядно демонстрировать энергетические состояния атома при которых электроны занимают относительно ядра различные орбиты или меняют угол наклона. Что в свою очередь оказывает влияние на химическую активность атома в частности или молекулы в целом.

Ключевые слова: радиоуглерод, полюсная модель атома, полюсная матрица.

Как известно, нано добавки существенно изменяют свойства материала делая матрицу исходного сырья более устойчивой к внешним факторам среды. При описательной части данного процесса внимание следует уделять как непосредственно самим нано добавкам, так и рассматривать химический состав исходного сырья. Оценивая свойства и поведение материала при добавках нано частиц к рабочему сырью необходимо учитывать следующие условия:

- нано объекты обладают малыми размерами;
- при малых размерах начинают действовать силы поверхностного натяжения, при этом чем меньше нано объект, тем больше эти силы;
- при увеличении давления атом начинает перестраиваться;
- при перестройке атома меняются его свойства, в том числе и валентность;
- нано размерные структуры начинают вступить в реакции, которые при естественных условиях невозможны и некоторые структуры остаются при этом устойчивыми.

Полюсная система позволяет объяснить выше указанные процессы, наглядно проиллюстрировав внутриатомное взаимодействие.

При работе с программой полюсных наноконструкторов построение идет на трех иерархических уровнях: составляющие атома, отдельные атомы, молекула и отдельно выделяют объединение молекул в вещество [1].

При конструкторской сборке необходимо:

- 1) провести горизонтальную ось симметрии;
- 2) провести вертикальную ось симметрии;
- 3) расположить ядро в месте пересечения осей;
- 4) исходя из того, какой химический элемент конструируется, выбрать число и размер электронных орбит;
- 5) расположить электроны на орбитах.

Так как практически любой материал имеет в химическом составе атомы углерода – связующий компонент многих органических и неорганических молекул, в работе рассмотрен атом именно данного элемента.

При оценке изменения исходного сырья необходимо учитывать структуру распределения составляющих атома: ядра, полюса, полюсной оси, орбиты, электрона и вакансии – первого уровня полюсного наноконструктора. При оценке отдельных атомов, как составной части – рассматривается второй уровень; при оценке молекулы – третий; при рассмотрении вещества в целом – четвертый.

Углерод может существовать в нескольких полюсных конфигурациях:

- с одной обобщенной осью – однополюсный;
- двухполюсный – с одной обобщенной и одной индивидуальной осью;
- трехполюсный – с одной обобщенной и двумя индивидуальными осями;
- четырехполюсный – с одной обобщенной и тремя индивидуальными осями;
- пятиполюсный – с одной обобщенной и четырьмя индивидуальными осями.

Так, при формировании модели углерода удобно описать благородный углерод, у которого одной из возможных форм существования является трехполюсный углерод. То есть в атоме имеется три обобщенные оси, которые выходят из центра ядра; на каждой оси расположены нулевые орбиты с двумя электронами каждая.

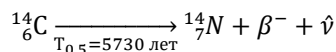
При использовании этой модели исходят из того, что между протоном и электроном существует парная связь в виде индивидуальной полюсной оси, имеющей возможность при увеличении энергии изменять угол своего наклона относительно обобщенной оси. Увеличение угла наклона полюсной оси сопровождается увеличением ее энергии, этот процесс взаимосвязан с энергетическим состоянием парного электрона. При возрастании энергии парной связи уменьшается энергия электрона и он занимает энергетический уровень,

расположенный ближе к ядру. При критическом увеличении энергии полюсной оси она отклонится на максимальный угол, электрон, полностью отдав энергию, занимает положение, находящееся в максимальной близости от ядра, что создает реальные предпосылки к объединению с парным протоном и образованию нейтрона. Чем больше связей между ядрами и электронами, а также между электронами соседних атомов, тем прочнее соединение. Так, благородный углерод может соединяться между собой за счет взаимодействия электронов, находящихся на обобщенных орбитах.

Соединения атомов благородного углерода таким образом может оказывать влияние на повышение прочностных свойств материала. Материал, выполненный из благородного углерода, может быть представлен в виде тонких пленок (наноструктур) и в виде объемных структур.

Природный углерод имеет 2 стабильных изотопа - ^{12}C (98,89%) и ^{13}C (1,11%), а относительное содержание радиоуглерода в природном чрезвычайно мало – около $1,2 \cdot 10^{-12}$ г на один грамм обычного углерода ^{12}C ; следовые количества радиоактивного изотопа на Земле составляют 0,0000000001%.

^{14}C распадается согласно реакции бета-распада:



испуская электрон и антинейтрино, превращаясь в стабильный азот [1,2].

1. Схематично описать процесс распада можно используя Диаграммы Феймана (рисунок 1) - распад нейтрона, в результате которого образуется электрон (β^- -частица) [3-5].

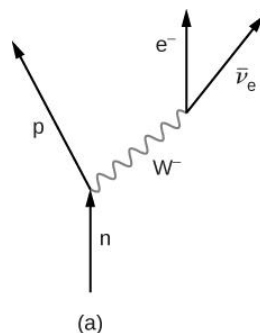


Рисунок 1 – Диаграмма Феймана электронного распада

Энергетические переходы в атоме при распаде достаточно наглядно можно проиллюстрировать с помощью матриц, раскладывая каждый энергетический переход в строки матрицы. Для этого удобно воспользоваться предложением Вернера Гейзенберга. Для системы с N базисными состояниями (где в большинстве случаев $N = \infty$) это соответствует $N \times N$ (квадратной эрмитовой матрице, а для описания некоторого отдельно взятого квантового состояния – матричным столбцом $N \times 1$).

При использовании подобных методов описания процесса необходимо учитывать, существование парной связи между протоном и электроном, которая представлена индивидуальной полюсной осью. При увеличении энергии полюсная ось может изменять угол своего наклона относительно обобщенной оси, что влечет за собой увеличение ее энергии. Описанный процесс напрямую зависит от энергетического состояния парного электрона: при возрастании энергии парной связи – уменьшается энергия электрона и он занимает энергетический уровень, расположенный ближе к ядру. При критическом увеличении энергии полюсной оси, то есть при ее отклонении на максимальный угол, электрон, полностью отдав энергию, занимает положение, находящееся в максимальной близости от ядра. Это создает реальные предпосылки к процессу объединения электрона с парным протоном и, как следствие, образованию нейтрона. Так, с помощью матриц можно описать не только сам процесс распада радионуклида в целом, выделяя уровни энергетических переходов, но и охарактеризовать каждое из присущих данному радионуклиду состояний при распаде.

Бета- распад радиоуглерода происходит не зависимо от состояния атома радиоуглерода, при этом выделяется электрон и антинейтрино. Ядро дочернего атома становится заряженным больше на единицу, что ведет к увеличению числа электронов, находящихся на орбиталях атома и превращение атома радиоуглерода в атом азота.

Полюсные матрицы распада радиоуглерода и образования азота выглядят следующим образом [6]:

1. Для конфигурации одной обобщенной осью – однополюсной.

$$\begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^2 2 p^{(4)} \\ 1_2 s^0 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^0 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^2 2 p^{(3)} \\ 1_2 s^0 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^0 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix}$$

1C1N

Как видно из материнской матрицы все электроны находятся на первой обобщенной оси, на 1s орбитали находятся два электрона, на 2s орбитали также находятся два электрона, а на 2p орбитали расположено два электрона и четыре вакансии. В таком состоянии радиоуглерод является четырехвалентным.

После бета распада дочерняя матрица азота будет иметь на внешней оболочке три вакансии, при этом состоянии азот трехвалентный.

2. Для двухполусной конфигурации с одной индивидуальной осью имеем матрицу следующего вида:

$$\begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^2 2p^{1(5)} \\ 1_2 s^{1(1)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^0 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^2 2p^{2(4)} \\ 1_2 s^{1(1)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^0 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix}$$

$2_1 C 2_1 N$

Эта пятивалентная модель атома радиоуглерода, представленная матрицей $2_1 C$, является не устойчивой. После бета распада дочерний атом приобретает конфигурацию показанной на матрице $2_1 N$ и в этом случае он становится пятивалентным с неустойчивым состоянием.

2.1 Для двухполусной конфигурации с двумя обобщенными осями полюсная матрица примет следующий вид:

$$\begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^2 2p^{0(0)} \\ 1_2 s^{2(0)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^0 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^2 2p^{1(5)} \\ 1_2 s^{2(0)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^0 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix}$$

$2_2 C 2_2 N$

Эта модель атома, представленная матрицей $2_2 C$, не имеет вакансий и ее можно отнести к благородным. Полученный в результате бета распада дочерний атом азота, показанный на матрице $2_2 C$, будет иметь валентность равную пяти.

3. В случае трехполусной модели атома ^{14}C с двумя обобщенными и одной индивидуальной полюсная матрица будет иметь вид:

$$\begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^{0(0)} 2p^{1(1)} \\ 1_2 s^{2(0)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^{2(2)} 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^{0(0)} 2p^{2(0)} \\ 1_2 s^{2(0)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^{2(2)} 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^0 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix}$$

$3 C 3 N$

Это одновалентная не устойчивая система, имеющая на внешней оболочке одну вакансию на орбитали 2s. В результате бета распада получается благородный азот, не имеющий свободных вакансий на орбиталях. Конфигурация этого состояния представлена матрицей $3 N$.

4. Четырехполусная модель представлена матрицей:

$$\begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^{0(0)} 2p^{0(0)} \\ 1_2 s^{2(0)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^{1(1)} 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^{1(1)} 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^{0(0)} 2p^{0(0)} \\ 1_2 s^{2(0)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^{2(0)} 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^{1(1)} 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^0 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix}$$

$4 C 4 N$

В такой конфигурации (матрица $4 C$) модель атома является двухвалентной; на третьей и четвертой полюсных осях расположено по одной орбитали, каждая из которых имеет по одной вакансии. Образовавшийся атом азота имеет валентность, равную единице; это состояние показано на матрице $4 N$.

5. Для пятиполусной модели матрица имеет вид

$$\begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^{0(0)} 2p^{0(0)} \\ 1_2 s^{1(1)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^{1(1)} 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^{1(1)} 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^{1(1)} 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} 1_1 s^2 2_1 s^{0(0)} 2p^{0(0)} \\ 1_2 s^{2(0)} 2_2 s^0 2_2 p^0 \\ 1_3 s^{1(1)} 2_3 s^0 2_2 p^0 \\ 1_4 s^{1(1)} 2_4 s^0 2_4 p^0 \\ 1_5 s^{1(1)} 2_5 s^0 2_5 p^0 \end{bmatrix}$$

$5 C 5 N$

В такой модели атом радиоуглерода (матрица $5C$) имеет четыре вакансии: по одной на каждой из $1s$, $1s$, $1s$, $1s$. Эта система четырехвалентная. При бета распаде получается трехвалентный азот (матрица $5N$).

Таким образом, можно сделать вывод, что в каждой из представленных полюсных моделей, бета распад ведет к изменению валентности дочернего атома азота, что может вызвать нарушения в функционировании системы в которой находился этот атом радиоуглерода.

Таким образом, можно сделать вывод, что по каждой полюсной модели возможно изменение валентности элемента, что может вызвать нарушения в функционировании системы в которой находился этот атом углерода. Модели позволяют наглядно проиллюстрировать особенности самого процесса формирования молекулы. Наглядность, в свою очередь, позволяет предугадать этапы энерговыделения и движения в атоме, производя, своего рода, экстраполяцию и нейтрализовать негативные эффекты.

Литература:

1. Библиотека Кругосвет/ <http://www.krugosvet.ru>.
2. Stuiver, M., Polach, H.A. Discussion Reporting of ^{14}C Data / Radiocarbon – 1977. – 19(3). – P. 355-363.
3. Проект кафедры общей ядерной физики физического факультета МГУ осуществляется при поддержке НИИЯФ МГУ. <http://nuclphys.sinp.msu.ru/index.html>
4. Р. Фейнман. КЭД — странная теория света и вещества. — (Библиотечка «Квант», вып. 66). — М.: Наука, 1988
5. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Тома 8, 9: Квантовая механика. Перевод с английского (издание 3). — Эдиториал УРСС. — ISBN 5-354-00706-2.
6. Физическая химия: полюсные модели элементов и систем [Текст] : монография / С. Д. Стрекалов ; М-во образования и науки Российской Федерации, Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования "Волгоградский гос. ун-т", Урюпинский фил. - Волгоград : Изд-во Волгоградского гос. ун-та, 2011. — 107.

POLAR NANOCONSTRUCTOR ON THE EXAMPLE OF CARBON

Strekalov S.D.¹, Frolova M.A.²

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University", Volgograd

Russia, 400005, Volgograd, Lenin Avenue, 28

Phone number: (8442) 24-81-15, e-mail: rector@vstu.ru.

²Federal State Autonomous Institution of Higher Education "Sevastopol State University" *Russia, Crimea, Sevastopol, Kurchatov St. 7, 299016*
e-mail: frolova-85@mail.ru

Annotation. The article presents a pole model of the structure of the carbon atom. The advantages of using the method of schematic reflection of atoms and molecules using pole models, in which the axes connecting the nucleus and electrons interacting with it are clearly reflected are described. The drawing of the structure allows you to visually demonstrate the energy states of the atom in which the electrons occupy different orbits relative to the nucleus or change the angle of inclination. Which in turn affects the chemical activity of an atom in particular or a molecule as a whole.

Key words: radiocarbon, pole model of an atom, pole matrix.

О ЯДЕРНОМ ЛЕГИРОВАНИИ КРЕМНИЯ В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТРОЙСТВАХ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЯДЕРНОГО РЕАКТОРА ИР-100

Безотосный С.С.¹, Пономаренко П.А.², Фролова М.А.²

¹Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Севастопольский
государственный университет»

ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, Россия

e-mail: frolova-85@mail.ru

ОАО «ВНИИ АЭС»

ул. Ферганская, 25, Москва, Россия

e-mail: 79787391497@ya.ru

Аннотация. В работе приведена схема ядерного легирования проводника за счет вкрапления атомов проводящего элемента в кристаллическую решетку изолятора. Указан приоритет дырочной проводимости над электронной и даны рекомендации к регулированию данных процессов в поле нейтронного потока.

Ключевые слова: легирование, атом, изолятор, проводник.

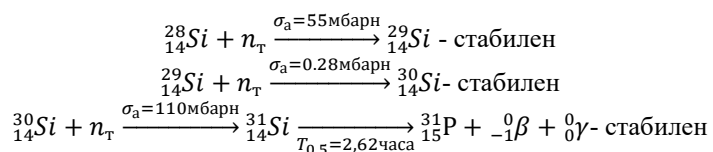
В чистых химических веществах электроны могут находиться в зоне валентности и в зоне проводимости. Если все электроны атома находятся в связи со своими ядрами и заполняют все электронные оболочки атома, они образуют валентную зону. Если хоть один электрон потерял связь со своим ядром в атоме – он попал в зону проводимости, то есть стал свободным. Зона валентности отделена от зоны проводимости запрещенной зоной. В металлах запрещенная зона отсутствует, поэтому электроны свободно переходят из зоны валентности в зону проводимости. Также вещества называют проводниками. Если ширина запрещенной зоны составляет 1-2 эВ, также вещества называют полупроводниками. К ним относится кремний, германий и другие. Если ширина запрещенной зоны превышает 2 эВ, такие вещества называют диэлектриками.

Для теоретического рассмотрения совокупность электронов не полностью занятой валентной зоны удобно дополнить совокупностью квазичастиц, называемых дырками, которые имеют положительный заряд. Число дырок равно числу свободных энергетических уровней. При приложении к полупроводнику внешнего электронного поля носители тока электроны и дырки перемещаются: электроны к аноду, дырки к катоду. Если электроны могут свободно перемещаться из валентной зоны в зону проводимости и наоборот, такая проводимость называется собственной. Величина проводимости зависит от плотности электронов (n_i) в зоне проводимости и плотности дырок (p_i) в зоне валентности. При заданной температуре в чистом без примесей в полупроводнике $n_i = p_i$.

Кроме собственной проводимости в полупроводниках существует примесная проводимость, получаемая при введении в кристаллическую решетку полупроводника других атомов. Введение в кристаллическую решетку металла в других атомов называется легированием. Введение в кристаллическую решетку кремния атома фосфора увеличивает электронную проводимость полупроводника $n_i > p_i$. При введении в кристаллическую решетку кремния атомов алюминия – увеличивается дырочная проводимость $p_i > n_i$. Количество электронов и дырок в кремнии можно регулировать, облучая его в поле нейтронов различной энергией. Энергия нейтронов в ядерном реакторе измеряется от 18 МэВ до 0,005 эВ. Этого диапазона энергии нейтронов достаточно, чтобы в чистом кремнии, облучая его определенное время нейтронами, регулировать количество примесных атомов алюминия и фосфора, а, следовательно, регулировать соотношение между n_i и p_i . Для этого были разработаны нейтронно-ядерные модели взаимодействия нейтронов различных энергий с ядрами кремния, которые реализовывались в экспериментальных устройствах исследовательского ядерного реактора ИР-100.

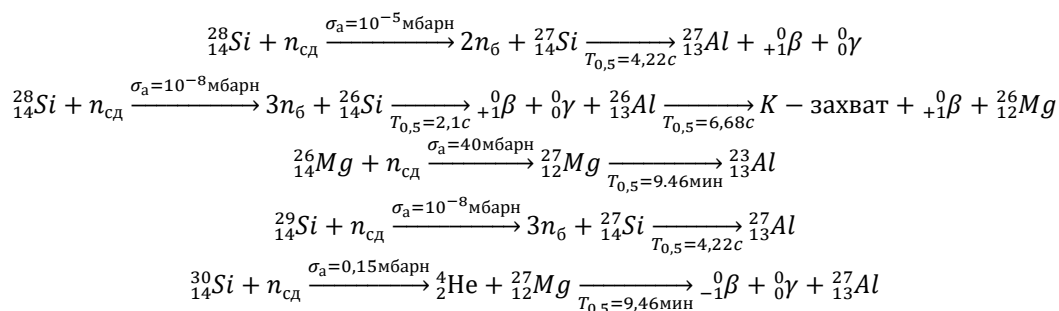
Природный кремний состоит из трех изотопов стабильных: $^{28}_{14}\text{Si}$ (92,27%), $^{29}_{14}\text{Si}$ (4,68%), $^{30}_{14}\text{Si}$ (3,05%).

Модели нейтронно-ядерных реакций имеют вид:



где: n_T – тепловой нейтрон; σ_a – эффективное микроскопическое сечение поглощения нейтронов ядром кремния; β и γ – вид распада образованного ядра; $T_{0.5}$ – период полураспада ядра кремния.

Выполняя облучение кремния в центральном экспериментальном канале ИР-100, где измеренная плотность потока тепловых нейтронов составляет $5 \cdot 10^{12}$ нейтрон·см⁻²·с⁻¹ определенное время, регулировалась концентрация кремния $^{30}_{14}\text{Si}$. После выдержки в течение нескольких суток облученного кремния весь кремний $^{31}_{14}\text{Si}$ распадался, превращаясь в фосфор $^{31}_{15}\text{P}$, тем самым изменяя (увеличивая) электронную проводимость и не меняя дырочную. Если облучаемый кремний закрыть кадмиевыми чехлами толщиной 0,5-1 мм все тепловые нейтроны будут поглощаться кадмиевым чехлом и кремний будет облучаться нейтронами с энергией более энергии тепловых нейтронов. Модели нейтронно-ядерных процессов в этом случае имеют вид:



Измеренная в центральном экспериментальном канале плотность потока нейтронов спектра деления составила $7 \cdot 10^{11}$ нейтрон·см⁻²·с⁻¹.

Таким образом, по указанным физическим моделям составлялись математические модели, отражающие динамику концентрация ядер алюминия в облученном кремния, тем самым регулировалась дырочная проводимость в облученным кремне без исключения электронной.

Литература:

1. Гордеев, И.В. Справочник по ядерно-физическим константам для расчета реакторов / И.В. Гордеев, Д.А. Кардашев, А.В. Малышев. – М.: Изд. Гос. комитета СМ СССР по использованию атомной энергии, 1960. – 280 с.
2. Голубев Б.П. Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений [Текст] : учеб. для студ. вузов / Б. П. Голубев; Ред. Е. Л. Столярова. - Изд. 4-е, перераб. и доп. - М. : Энергоатомиздат, 1986. - 462 с.
3. Меднис И.В. Справочные таблицы для нейтронно активационного анализа. – Рига : Зинатне, 1974. – 412 с.
4. Л. С. Сильбанс Физика полупроводников. М.: Советское радио, 1967. 452 с.
5. Нашельский, Александр Яковлевич. Технология полупроводниковых материалов [Текст] : [Учеб. пособие для техникумов. - Москва : Металлургия, 1972. - 432 с.

ON NUCLEAR DOPING OF SILICON IN THE EXPERIMENTAL DEVICES OF THE IR-100 NUCLEAR RESEARCH REACTOR

Bezotosny S.S.¹, Ponomarenko P.A.², Frolova M.A.²

¹Federal State Autonomous Institution of Higher Education "Sevastopol State University"

st. Universitetskaya, 33, Sevastopol, 299053, Russia

e-mail: frolova-85@mail.ru

JSC "VNII AES"

Fergana st., 25, Moscow, Russia

e-mail: 79787391497@ya.ru

Annotation. The paper presents a scheme of nuclear doping of a conductor due to the inclusion of atoms of a conducting element into the crystal lattice of an insulator. The priority of hole conductivity over electron conductivity is indicated and recommendations for the regulation of these processes in the field of a neutron flux are given.

Key words: alloying, atom, insulator, breeding.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОВЕРХНОСТИ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ЕГО ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ

Мухамадеев В.Р., Мухамадеев И.Р., Минигалеев С.М.
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет»
450000, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Карла Маркса, 12
e-mail: vener_muhamadeev@mail.ru

Аннотация. В данной работе рассмотрено влияние структурных изменений поверхности режущего инструмента на его износостойкость. Выполнено аналитическое исследование влияния твердости на интенсивность износа инструмента. Выполнен анализ твердости в приповерхностных слоях режущего инструмента с композиционным покрытием в исходном состоянии и после отжига под давлением с целью наблюдения изменений происходящих в исследуемых образцах и определения диффузионных и структурных явлений. Обнаружен резкий скачок твердости на границе «покрытие-основа», а после отжига наблюдается выравнивание твердости, которое при этом выше исходного образца.

Ключевые слова: режущий инструмент, покрытие, износостойкость, титан, износ, самоорганизация, диффузия.

В настоящее время применения высокоскоростной металлообработки является одним из основных направлений увеличения производительности и качества получаемых изделий. При этом увеличение скорости резания сверх определенного значения приводит к снижению износостойкости и преждевременному разрушению инструмента.

При резании металлических изделий в зоне контакта обрабатываемой детали и режущего инструмента возникают разнообразные процессы деформации, трения, адгезии, диффузии и разрушения, на взаимосвязь которых влияют физико-механические и химические свойства контактирующих поверхностей.

Наиболее перспективным методом увеличения износостойкости режущего инструмента в современном производстве является нанесение многокомпонентных композиционных наноструктурных покрытий.

В связи с увеличением в машиностроительном производстве станочного оборудования и создания новых сплавов с новыми комбинациями физико-механических характеристик требуется дополнительные экспериментальные и аналитические исследования в области разработок износостойких покрытий, механизмов формирования и влияния на металлообрабатывающий инструмент. Для обеспечения максимальной эффективности и износостойкости инструмента требуются дополнительные изучение характера и механизма разрушения, также необходимости выявления требований предъявляемых к покрытиям, позволяющие уменьшить интенсивность износа контактирующих поверхностей. Для осуществления принципа самоорганизации системы «инструмент-деталь» необходимо ввести в состав износостойкой инструментальной композиции материалы, ускоряющие или замедляющие процесс окисления, таким образом, оказывающие влияние на процесс изменения структуры к внешним факторам [1]. Это связано с тем, что в процессе трения свойства поверхностных слоев изменяются, следовательно, исходное состояние покрытий не определяет взаимодействие на всем протяжении процесса резания. Экспериментальными исследованиями установлено, что значительное влияние на износ металлорежущего инструмента в диапазоне применяемых на производстве скоростей резания основной причиной изнашивания являются диффузионные процессы, которые также зависят от структуры контактирующих поверхностей.

В настоящее время все большее внимание исследователей направлено на изучение тройных и более сложных соединений, которые обладают более широким диапазоном физико-механических свойств.

Наиболее перспективным и используемым покрытием для металлорежущего инструмента для высокоскоростной обработки является композиционное износостойкое покрытие TiAlN, которое в свою очередь не требует использования смазочно-охлаждающих технологических сред. Указанное покрытие обладает более высокой термостойкостью, меньшим коэффициентом трения и высокой твердостью [2, 3], вязкостью разрушения, жаростойкостью и модуль Юнга [4].

Покрытия, нанесенные на режущие инструменты, позволяют увеличить его износостойкость за счет уменьшения силы трения, снижения деформации и силы резания [5, 6], изменение направления и интенсивности тепловых потоков, при этом повышение износостойкости инструмента с покрытиями также объясняется экранирующим эффектом контактных поверхностей от внешних воздействий [7].

Исследования [8, 9] свидетельствуют о том, что основное влияние на твердость покрытий, модуль упругости, и другие физико-химические свойства оказывают такие параметры как, размер зерна, составляющие компонентов покрытия; температура подложки; способы нанесения и возможность образования аморфной фазы из нитридов.

На основе известного соотношения Холла-Петча к определению твердости нанокристаллических материалов возможно предположить максимальное значение твердости, зависящая от размера зерна [9].

В нанокристаллическом материале объемная доля границ зерен значительно преобладает по сравнению с обычным микроструктурным материалом. В случае кристаллического состояния, общая твердость будет определяться от объемной доли границ и их зерен [10]:

$$H = H_3 \cdot (1 - f) + H_{г3} \cdot f \quad (1)$$

Исследованиями [1], было показано, что в начальный момент образования вторичных структур изменение энтропии трущегося тела состоит из следующих составляющих:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_i + \Delta S_2 + \Delta S_3 - |\Delta S_4|, \quad (2)$$

где ΔS_1 – поток энтропии без учета массообмена; ΔS_i – производство энтропии без учета превращений в поверхностных слоях, ΔS_2 – изменение энтропии за счет присоединения веществ со своей энтропией, ΔS_3 – изменение энтропии за счет превращений в поверхностных слоях, ΔS_4 – изменение энтропии, связанное с изнашиванием, т.е. с отводом вещества.

Из вышесказанного равенства, для нас представляет больший интерес изменение энтропии за счет превращений в поверхностных слоях. Данная величина может быть как отрицательной, так и положительной. Отрицательное значение принимается при образовании структурных и фазовых составляющих, отсутствующих на диаграммах состояний или прохождения химических реакций с отрицательным химическим сродством. При образовании твердых растворов до насыщения или стехиометрических химических реакций, соответствующих равновесным диаграммам состояний.

Говоря о твердосплавных режущих инструментах с нанесенными на них покрытиями, также возможно предположить, что на ΔS_3 может повлиять в определенный момент приработки внедрение структурных элементов в основу инструмента. То есть происходит смешение покрытия с основой. Что в свою очередь повлечет уменьшению среднего размера зерна контактирующей поверхности и как следствие увеличению твердости.

В работе [11] автором предложена следующая формула определения интенсивности линейного износа инструмента:

$$J_h = \frac{P_z(\tau) \cdot V \cdot \frac{f}{(l_1 + c)} \cdot b \cdot 0,186 \theta(\tau) \cdot J_d \cdot J_Q}{V \cdot \left(\frac{HV_H}{HV_\Phi} \right)^\alpha \cdot \exp P(\tau) \cdot \left[P_r + \frac{12(1+\mu)}{E} \cdot \sigma_T^2 \right]} \quad (3)$$

Предположив, что все значения кроме твердости инструмента остаются постоянными, сделаем упрощение и получим:

$$J_h = \frac{A}{HV_H^\alpha} \quad (4)$$

Согласно полученному выражению, видно, что интенсивность линейного изнашивания обратно пропорциональна твердости поверхности режущего инструмента.

В работе [12], линейная интенсивность изнашивания трущихся тел прямо пропорциональна глубине износа и обратно пропорциональна длине пути трения до достижения этой глубины:

$$J_h = \frac{\Delta h}{L_{тр}} \quad (5)$$

Данное выражение автором было применено для двух трущихся тел. Применим это выражение для процесса резания. Пусть Δh равен износу по задней поверхности режущего инструмента (h_3), а $L_{тр}$ равна длине пути резания (L), тогда получим:

$$J_h = \frac{h_3}{L} \quad (6)$$

Если приравнять выражение (4) и (6) получим:

$$\frac{A}{HV_H^\alpha} = \frac{h_3}{L} \quad (7)$$

После преобразования, получаем:

$$h_3 = \frac{L \cdot A}{HV_H^\alpha} \quad (8)$$

Полученное выражение, показывает также обратную пропорциональность износа инструмента от его твердости.

По методике [7] были подготовлены образцы для исследования. Было выполнено измерение микротвердости по ГОСТ 9450-76 на микротвердомере *StruersDuramin* при силе в 5 Н и при выдержки в течении 10 с. Измерение микротвердости проводилось согласно схеме, указанной на рис. 1.

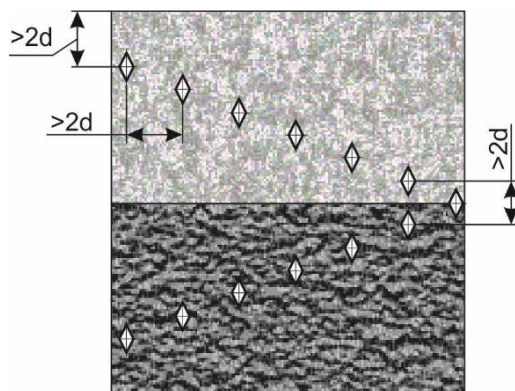


Рисунок 1 – Схема измерения микротвердости

Значения микротвердости получали на равном расстоянии от края покрытия на косом шлейфе. Выполнялось 12 значений в области покрытия и еще 12 на таких же расстояниях в подложке. Были получены следующие средние значения микротвердости.

По полученным значениям микротвердости были построены графики зависимости $HV=f(h_{res})$ (рис. 2).

Согласно графику и табличным результатам, наглядно видно, что происходит на границе покрытие-подложка на исходном образце скачок твердости. Вероятнее всего это происходит за счет повышенной концентрации азота. Рассматривая график твердости образца после отжига под давлением, наблюдается постепенное выравнивание твердости, но при этом эти значения выше твердости подложки. И по мере углубления в основу значение твердости приближается к твердости основы. Это связано со структурными изменениями, происходящими на подложке, благодаря внедрению структурных элементов покрытия в подложку, которое приводит к уменьшению среднего значения зерна, приводящее к увеличению микротвердости.

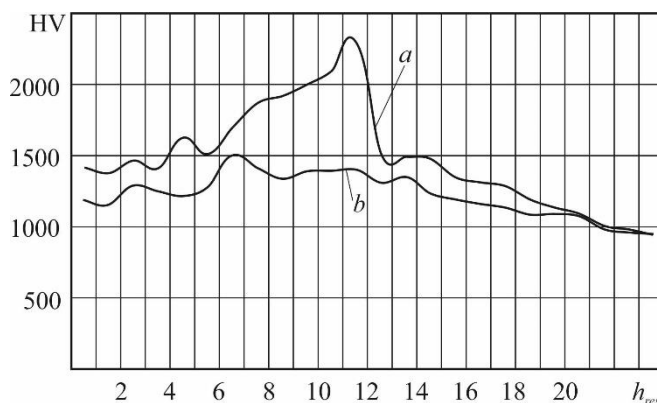


Рисунок 2 – Изменение микротвердости в зависимости от глубины измерения:
a – исходный образец; b – отожженный образец

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы: во-первых – увеличение твердости в исходном образце на границе «покрытие-подложка» связано с высоким содержанием азота, полученного азотированием поверхности перед нанесением покрытия. Данный скачок твердости может являться концентратором напряжений или других внутренних факторов, которые могут привести к отслоению покрытия; во-вторых – изменение твердости происходит за счет принудительного внедрения структурных элементов покрытия в кобальтовую связку подложки, которое приводит к увеличению среднего значения твердости в приповерхностных слоях, внедрение структурных элементов покрытия в подложку в процессе резания предположительно является структурной самоорганизацией системы "покрытие-основа"; в-третьих – снятие напряжений приводит к выравниванию свойств покрытия в приповерхностных слоях инструмента, за счет чего происходит увеличение работоспособности режущего инструмента; в-четвертых – при 427°C происходит переход кобальта от α -модификации к β -модификации вследствие чего происходит изменение гексагональной кристаллической решетки в кубическую гранецентрированную. В свою очередь перестройка решетки является диффузионным процессом, что способствует проникновению покрытия в кобальтовую связку подложки. Это говорит о том, что перед возникновением диффузионных потоков в зоне резания, происходят структурные изменения на поверхности режущего инструмента, а конкретнее – между покрытием и подложкой.

Таким образом, увеличение твердости поверхности режущего инструмента за счет внедрения покрытия в основу влечет за собой уменьшение износа инструмента.

Также необходимо сказать, что внедрение структурных элементов покрытия в основу увеличивает протяженность границ зерен, что оказывает значительное влияние на уменьшение диффузии элементов заготовки в режущий инструмент, и как следствие уменьшает диффузионный износ инструмента.

Литература:

1. Мигранов М.Ш. Повышение износостойкости инструментов на основе прогнозирования процессов адаптации поверхностей трения при резании металлов. Дис. д-ртехн. наук. - Москва, 2007. – 328с.
2. Chu X., Barnett S. A., Wong M. S., Sproul W. D. Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings. Surf. Coat. Technol. 1993. Vol. 57. P. 13–18.
3. Hovsepian P. E., Lewis D. B., Munz W. D. Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings. Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 133–134. P. 166–175.
4. Кавалейро, А. Мир материалов и технологий. Наноструктурные покрытия // А. Кавалейро, Д. де Хоссона. — М. : Техносфера, 2011. — 298 с.
5. Верещака А.С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями. М.: Машиностроение, 1993. 336 с.

6. Мигранов М.Ш., Мухамадеев В.Р., Минигалеев С.М., Мухамадеев И.Р. Особенности диффузионных процессов в наноструктурированных нанокomпозиционных покрытиях на режущем инструменте. Вестник УГАТУ, 2016. Т.20. № 2(72). с. 40–44.

7. M Sh Migrantov, V R Mukhamadeev, A M Migrantov, I R Mukhamadeev, A A Khazgalieva. Structure and phase changes in nanostructured compound coatings. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 447 (2018) 012082 doi:10.1088/1757-899X/447/1/012082.

8. J. Maier, S. Prill, B. Reichert, Space charge effects in polycrystalline, micropolycrystalline and thin film samples. Application to AgCl and AgBr, Solid state ionics. 1988. V. 28-30. Part. 2. pp. 1465-1469.

9. Ovchinnikov S. V., *et al.*, Thermal Stability of Nanostructured Superhard Coatings on the Basis of TiN. 9 Inter. Conference on Modification on Materials with Particles Beams and Plasma Flows. Eds. N. Koval, A. Ryabchikov, Tomsk, Russia. 2008. - P. 472-478.

10. Mitterer C., Mayrhofer P.H., Musil J. Thermal stability of PVD hard coatings // Vacuum. 2005. Vol. 71. - P. 279-284.

11. Лоладзе Т.Н. Прочность и износостойкость режущего инструмента. - М. : Машиностроение, 1982. – 320 с.

12. Крагельский И.В., Добычин М.Н., Комбалов В.С. Основы расчетов на трение и износ. М. Машиностроение, 1977. – 526 с.

INFLUENCE OF STRUCTURAL CHANGES IN THE SURFACE OF A CUTTING TOOL ON ITS WEAR RESISTANCE

Mukhamadeev V.R., Mukhamadeev I.R., Minigaleev S.M.

¹Ufa state aviation technical university

450000, Republic of Bashkortostan, Ufa, Karl Marx str., 12

e-mail: vener_muhamadeev@mail.ru

Abstract. In this paper, the effect of structural changes in the surface of a cutting tool on its wear resistance is considered. An analytical study of the effect of hardness on the wear rate of a tool is carried out. The analysis of hardness in the surface layers of a cutting tool with a composite coating in the initial state and after annealing under pressure is performed to observe changes in the samples under study and to determine diffusion and structural phenomena. A sharp jump in hardness is detected at the coating-base boundary, and after annealing, hardness equalization is observed, which is higher than the initial sample.

Keywords: cutting tool, coating, wear resistance, titanium, wear, self-organization, diffusion.

СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПЕРЕМЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВИСМУТА И ЦЕРИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

e-mail: girsovama@yandex.ru

Аннотация. Синтезированы композиционные материалы путем импрегнирования матриц из пористых стекол в 0.05–0.5 М водных растворах азотнокислого висмута в присутствии либо без нитрата церия с их последующей тепловой обработкой. Исследованы спектры оптической плотности (300–1000 нм) и ИК спектры пропускания (11000–4000 см⁻¹) полученных материалов в зависимости от их состава и от температуры их термической обработки (50–870 °С). Методом энергодисперсионной спектроскопии установлено, что кислород, кремний и висмут распределены достаточно равномерно по всей толщине образцов.

Ключевые слова: композиционные материалы, высококремнеземные нанопористые стекла, оптическая спектроскопия в UV-VIS-IR диапазонах, ИК спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, висмут, церий.

В настоящей работе синтезированы композиционные материалы (КМ), с переменным содержанием висмута и церия по технологии [1, 2] на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС), содержащих примеси Р₂О₅ и фторид-ионов (далее ПС-НФФ) [3]. ПС-НФФ получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазного стекла НФФ заводской варки в водном 4М растворе ННО₃ при кипячении, последующей промывки в дистиллированной воде и сушке при 120 °С (далее ПС-НФФ-120). КМ получены путем пропитки ПС-НФФ-120 при комнатной температуре в подкисленных 0.05–0.5 Мводно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии (соотношение солей в растворе Вi/Се от 1:1 до 10:1) либо без гексагидрата нитрата церия. Затем серия образцов КМ была подвергнута тепловой обработке (по специально разработанному режиму [1]) при температурах Т от 50 до 870 °С (на воздухе) с изотермическими выдержками в течение 15–160 мин. Тепловая обработка КМ и ПС-НФФ-120 при Т = 870 ± 5 °С приводит к полному закрытию пор и получению монолитных кварцоподобных КМ и стекол (КС-НФФ-120). В качестве образцов сравнения в исследованиях использованы ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120. По данным химического анализа ПС-НФФ-120 и КС-НФФ-120 содержат, мас. %: (0.46–0.55) Na₂O, (6.42–6.85) В₂O₃, (92.56–93.09) SiO₂, (0.03–0.04) [F], ≤ 0.01 Р₂О₅ [2]. По данным химического анализа в образцах КМ без нитрата церия (пропитка в 0.05–0.5 Мводно-солевых растворах) содержится, мас. %: (0.47–0.71) Na₂O, (6.13–6.76) В₂O₃, (90.60–93.03) SiO₂, (0.19–2.59) Вi₂O₃. Содержание Р₂О₅ и фторид-ионов ([F]) в образцах не определяли.

Проведены исследования КМ методом оптической спектроскопии (спектрофотометр СФ-2000, 190–1100 нм). Наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки для спектрального диапазона 190–390 нм составлял ± 0.4 нм, для 390–1100 нм – ± 0.8 нм. Исследованы спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне 300–1000 нм. Выполнены исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия) со спектральным разрешением 2 см⁻¹. Изучены ИК спектры пропускания КМ в области частот 11000–4000 см⁻¹. Исследования КМ методами оптической спектроскопии и ближней ИК спектроскопии проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучен элементный состав композитов. Измерены линейные профили концентрации каждого элемента с шагом 25–30 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

На рисунке 1 представлены спектры оптической плотности КМ на примере двух серий (0.5 Мводно-солевой раствор пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата церия; соотношение солей в растворе Вi/Се от 2:1 до 10:1) в зависимости от режима термообработки (при 50, 730 °С). Содержание висмута в образцах КМ составляло ~ 2 мас. % (в пересчете на Вi₂O₃). Известно, что термообработка пентагидрата нитрата висмута и гексагидрата нитрата церия при ~ 700 °С приводит к формированию оксидов висмута и церия соответственно [4]. При 50 °С образцы КМ были белого цвета, при 730 °С цвет КМ изменялся до ярко-желтого цвета, что косвенно указывает на формирование оксидов висмута и церия внутри порового пространства КМ [4]. У ПС-НФФ-120 ранее была обнаружена УФ фундаментальная полоса поглощения (край полосы при 300 нм), характерная для диэлектриков [5]. Обнаруженные слабые УФ полосы поглощения в области 340–378 нм, возможно, связаны с дефектами матрицы ПС-НФФ-120 [6]. Полосы поглощения при 340–378, 391–411 нм, которые являются характерными для Вi³⁺ ионов с электронным переходом ¹D₂ → ³P₂ и Вi₅³⁺ кластеров [6–8]. Наблюдаемые полосы при 489–495 и 544–562 нм, скорее всего, относятся к поглощению изолированных

Bi²⁺ центров с электронными переходами $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(2)$ и $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(1)$ соответственно [7, 8]. Помимо этого обнаруженные полосы поглощения при 489, 495, 544, 562, 693 нм могут быть связаны с BiO радикалами, ионами, димерами и кластерами висмута [9]. Помимо этого наблюдаемые полосы поглощения при 377, 378 нм (~3.3 эВ) характерны для Ce³⁺ ионов, а полоса при 430 нм (~2.9 эВ) может быть связана с переносом заряда между Ce³⁺ и Ce⁴⁺ [5]. Ранее аналогичные исследования КМ без присутствия нитрата церия (пропитка в 0.5 Мводно-солевых растворах; термообработка в диапазоне 400–870 °С) на основе ПС-НФФ-120 были проведены в работе [6].

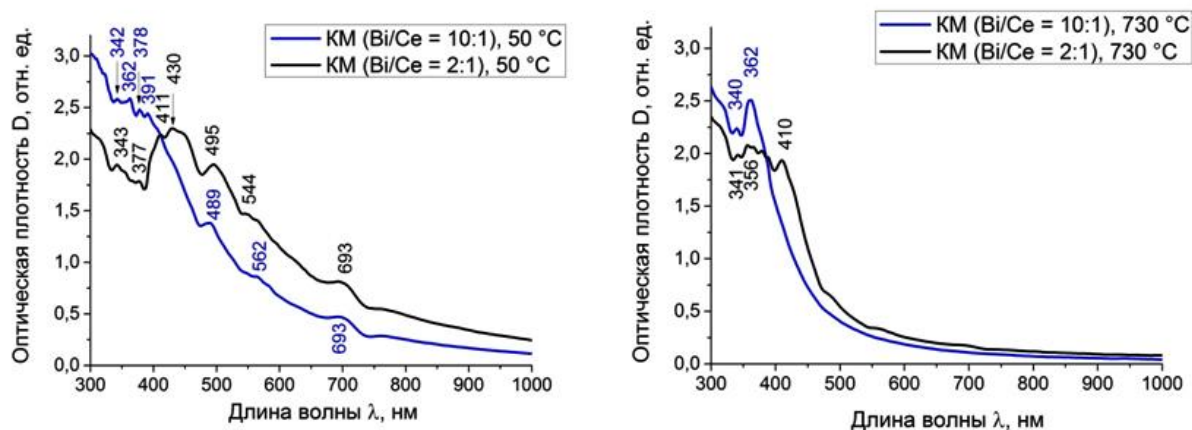


Рисунок 1 – Спектры поглощения КМ в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки

Установлено влияние состава КМ (концентрация введенного висмута, церия и соотношения Bi/Ce в водном растворе) и режима термообработки КМ (при T от 50 до 870 °С, воздух) на их спектрально-оптические свойства.

Результаты исследования КМна примере двух серий (Bi/Ce от 2:1 до 10:1; при 730 °С) методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в зависимости от состава приведены на рисунке 2.

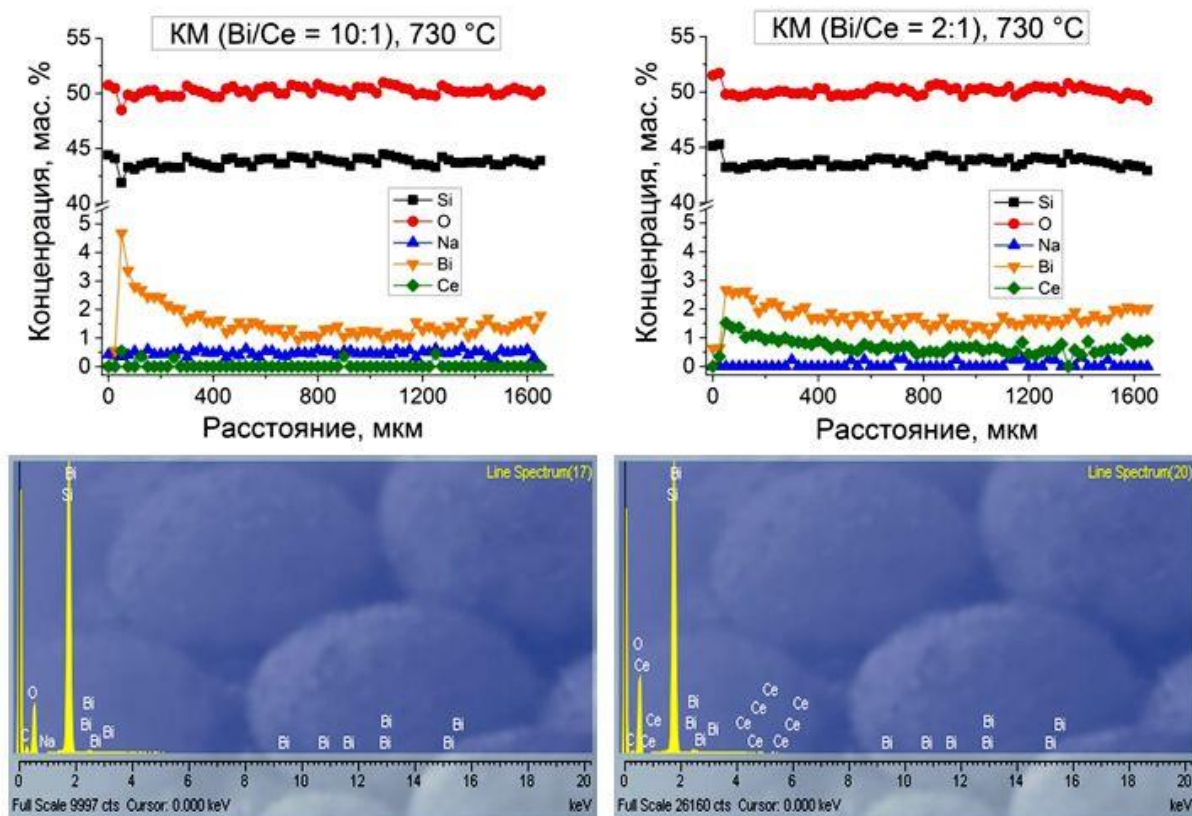


Рисунок 2 – Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерные спектры элементного состава центральной части образцов КМ двух серий по данным энергодисперсионной спектроскопии

Видно, что кремний и кислород распределены достаточно равномерно, а их концентрация по толщине образцов КМ (Bi/Ce = 10:1) находится в пределах 41.91–44.49 и 48.49–50.99 мас. % соответственно; для образцов КМ (Bi/Ce = 2:1) находится в пределах 42.92–45.26 и 49.28–51.69 мас. % соответственно. Концентрация фтора, фосфора была нулевой, а бор и азот не были определены, поскольку являются легкими элементами. Натрий обнаружен в небольших количествах в образцах КМ (Bi/Ce = 10:1) в пределах 0.00–0.66 мас. %, а в КМ (Bi/Ce = 2:1) содержание натрия было нулевым с «всплесками» с максимальной концентрацией натрия в пределах 0.21–0.31 мас. %.

В образцах КМ (Bi/Ce = 10:1) церий находится ниже уровня чувствительности прибора (концентрация должна быть не ниже 0.1–0.2 мас. %); определены «всплески» с максимальной концентрацией церия в пределах 0.33–0.55 мас. %. Напротив, в образцах КМ (Bi/Ce = 2:1) церий распределен неравномерно в пределах 0.00–1.52 мас. %.

В образцах КМ (Bi/Ce = 10:1) висмут находится в пределах 0.00–4.67 мас. %, а в образцах КМ (Bi/Ce = 2:1) – в пределах 0.63–2.66 мас. %. Висмут распределен достаточно равномерно по всей толщине образцов КМ. Наибольшая концентрация висмута в образцах КМ на основе ПС-НФФ-120 наблюдается в поверхностном слое образцов с резким снижением до нуля (из-за краевого эффекта), а в центральной части образцов содержание висмута находится на уровне ~ 1.5–2.0 мас. %.

На спектрах КМ обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O; слабые пики – Na) и слабые пики Bi в интервале энергий ~ 2.4–3.2 кэВ, Ce – ~ 4.2–5.4 кэВ.

На рисунках 3 и 4 показаны ИК спектры пропускания в области частот 11000–4000 см^{-1} на примере КМ серии без нитрата церия (0.5 Мводно-солевой раствор; термообработка в диапазоне 50–870 °С; содержание висмута в образцах КМ составляло ~ 2 мас. % (в пересчете на Bi_2O_3)) на основе ПС-НФФ-120. Слабая полоса поглощения у ПС-НФФ-120 при 10480 см^{-1} (~ 954 нм), возможно, связана свалентными колебаниями ОН групп [10]. Полосы при 10754 см^{-1} (~ 930 нм) и 10500 см^{-1} (~ 952 нм), обнаруженные у КМ (при 470 °С), также могут быть связаны с колебаниями ОН групп и поглощением Bi^+ ионов (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) [10–12].

Обнаружены полосы поглощения: при 7334–7307 см^{-1} (обертон валентного колебания (ν) ОН групп ($\nu(\text{OH})$) и Si–ОН групп ($\nu(\text{Si–OH})$)); только при высокотемпературных обработках КМ в диапазоне 650–690 °С была выявлена полоса при 7234 см^{-1} (валентные колебания В–ОН групп, где бор находится в тройной координации $\nu(\text{B–OH})$); при 7147–7105, 5273–5250 см^{-1} (поглощение ОН групп и адсорбированных на поверхности молекул воды); при 6852–6840 см^{-1} (поглощение капиллярно-конденсированных молекул воды); при 5273–5250 см^{-1} (сочетание деформационных и валентных колебаний воды ($(\delta + \nu) \text{H}_2\text{O}$)); при 5039 см^{-1} (молекулы воды, координационно связанные с примесными атомами бора); при 4659–4650 см^{-1} (валентные колебания В–ОН групп, где бор находится в тройной координации $\nu(\text{B–OH})$); при 4532–4522 см^{-1} (колебания $\delta(\text{Si–OH})$, $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{Na–OH})$ групп, $(\delta + \nu)$ Si–ОН групп); при 50 °С обнаружена полоса при 4439 см^{-1} (колебания $\delta(\text{Si–OH})$, $\nu(\text{OH})$ групп и, возможно, поглощение Bi^+ ионов); перегиб при 4182–4165 см^{-1} (валентные колебания ОН групп с низкой частотой вибрацией решетки, поглощение димеров висмута) [2].

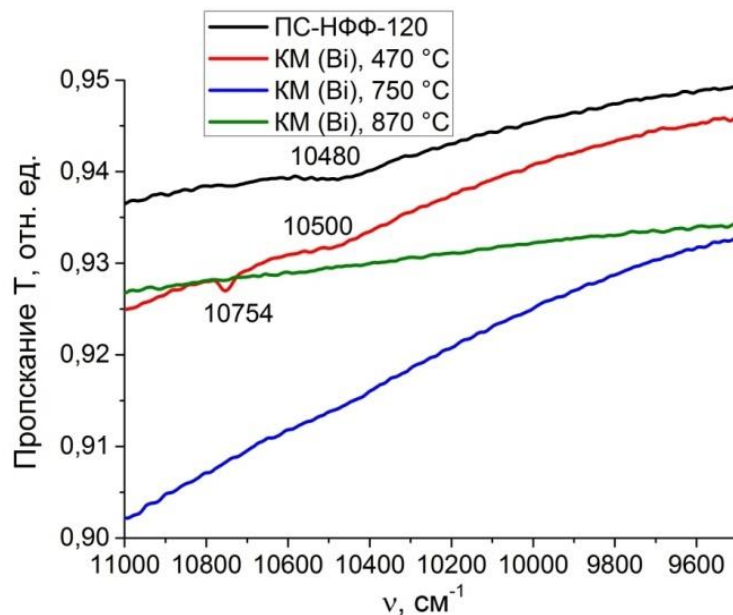


Рисунок 3 – ИК спектры пропускания КМ в зависимости от температуры тепловой обработки в сравнении с ПС-НФФ-120

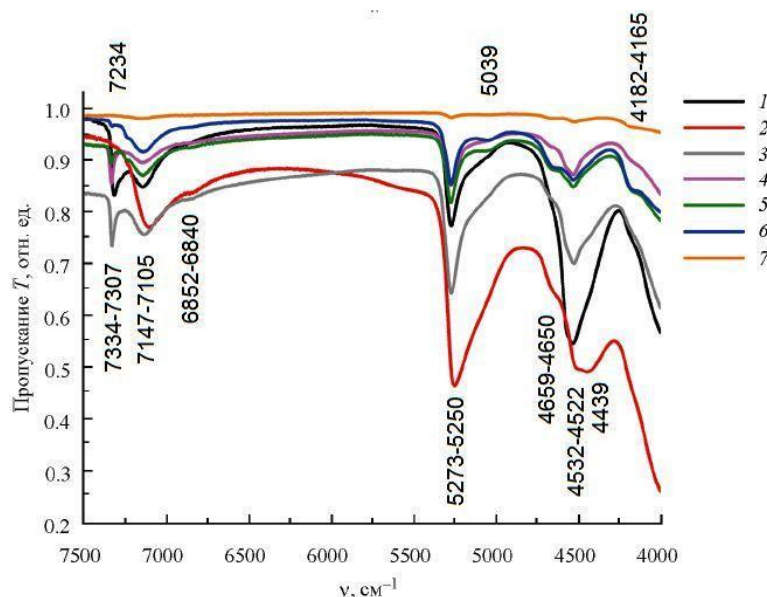


Рисунок 4 – ИК спектры пропускания ПС-НФФ-120 (1) и КМ в зависимости от температуры тепловой обработки: 2 – 50, 3 – 400, 4 – 570, 5 – 650, 6 – 690, 7 – 730 °С (по данным [2])

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-1914.2018.1).

Авторы благодарят сотрудников ИХС РАН Т. Г. Костыреву, Л. Ф. Дикую и Е. А. Семенову за проведение химического анализа образцов. Авторы признательны н.с. А. В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Литература:

1. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В. Способ изготовления люминесцентного висмутсодержащего кварцоподобного материала на основе высококремнеземного пористого стекла. *Патент РФ*, № 2605711, опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36, 17 с.: ил.
2. Гирсова М.А., Головина Г.Ф. Исследование висмутсодержащих композитов на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов методом ближней инфракрасной спектроскопии. *Физика и химия стекла*, 2018, Т. 44, № 6, с. 599–606.
3. Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол. *Физика и химия стекла*, 2015, Т. 41, № 1, с. 25–41.
4. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. *Константы неорганических веществ: справочник*. М.: Дрофа, 2008, 685 с.
5. Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Арсентьев М.Ю., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А. Фазовый состав и оптические свойства композиционных материалов, легированных бромидом серебра и ионами Ce^{3+} или Er^{3+} . *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2020, № 5, с. 920–925.
6. Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф. Влияние условий термообработки на оптические свойства висмутсодержащих композитов на основе высококремнеземных пористых стекол. *Физика и химия стекла*, 2019, Т. 45, № 6, с. 590–595.
7. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н. Свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства. *Физика и химия стекла*, 2018, Т. 44, № 5, с. 464–472.
8. Fan X., Su L., Ren G., Jiang X., Xing H., Hu J., Tang H., Li H., Zheng L., Qian X., Feng H. Influence of thermal treatment on the near-infrared broadband luminescence of Bi:CsI crystals. *Optical Materials Express*, 2013, vol. 3, pp. 400–406.
9. Murata T., Mouri T. Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007, vol. 353, pp. 2403–2407.
10. Barba M.I., Larrechi M.S., Coronas A. Quantitative analysis of the hydration of lithium salts in water using multivariate curve resolution of near-infrared spectra. *Analytica Chimica Acta*, 2016, vol. 919, pp. 20–27.
11. Zhou S., Dong H., Zeng H., Hao J., Chen J., Qiu J. Infrared luminescence and amplification properties of Bi-doped $GeO_2-Ga_2O_3-Al_2O_3$ glasses. *Journal of Applied Physics*, 2008, vol. 103, pp. 103532/1–103532/4.
12. Meng X., Qiu J., Peng M., Chen D., Zhao Q., Jiang X., Zhu C. Near infrared broadband emission of bismuth-doped aluminophosphate glass. *OpticsExpress*, 2005, vol. 13, pp. 1628–1634.

SPECTRAL-OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS WITH VARIABLE CONTENTS OF BISMUTH AND CERIUM BASED ON HIGH-SILICA NANOPOROUS SILICATE GLASSES

Girsova M. A., Golovina G. F., Anfimova I. N., Kurilenko L. N.
Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Science
Makarova embankment, 2, Saint-Petersburg, 199034, Russia
e-mail: girsovama@yandex.ru

Abstract. Composite materials were synthesized by impregnating porous glass matrices in 0.05–0.5 M aqueous solutions of bismuth nitrate in the presence or without cerium nitrate, followed by heat treatment. The optical density spectra (300–1000 nm) and IR transmission spectra (11000–4000 cm⁻¹) of the obtained materials are investigated depending on their composition and on the temperature of their heat treatment (50–870° C). It was established by energy-dispersive X-ray spectroscopy that oxygen, silicon, and bismuth are enough evenly distributed over the whole thickness of the samples.

Keywords: composite materials, high-silica nanoporous glasses, optical spectroscopy in UV-VIS-IR ranges, IR spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, bismuth, cerium.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОДИДАМИ СЕРЕБРА И МЕДИ, НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Антропова Т.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
e-mail: girsovama@yandex.ru

Аннотация. Синтезированы композиционные материалы (КМ), легированные иодидом серебра и меди, на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол. Установлено, что КМ обладают сине-зеленой ($\lambda_{\text{люм}} = 450\text{--}558\text{ нм}$); желто-оранжевой ($\lambda_{\text{люм}} = 584\text{--}624\text{ нм}$) и красной ($\lambda_{\text{люм}} = 658\text{--}660\text{ нм}$) люминесценцией. Проведено исследование КМ методами оптической (300–900 нм) и ближней инфракрасной спектроскопии (7500–4000 см^{-1}) в зависимости от концентрации введенного серебра (0.18–0.50 мас. %), меди (0.02–0.03 мас. %) и температуры термообработки (120–875 °С).

Ключевые слова: композиционные материалы, высококремнеземные нанопористые стекла, люминесценция, оптическая спектроскопия в UV-VIS-NIR диапазонах, ИК спектроскопия, иодид серебра, иодид меди.

В настоящей работе рассматриваются композиционные материалы (КМ), легированные иодидом серебра и меди. Синтез КМ выполнен путем двухстадийной пропитки пористых стекол без добавок (далее ПС 8В-НТ) и с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов (далее ПС-НФФ). ПС 8В-НТ и ПС-НФФ получены путем сквозного химического травления (выщелачивания) двухфазных стекол 8В-НТ и НФФ в водных растворах HNO_3 при кипячении. Двухфазные стекла 8В-НТ и НФФ состава (по анализу, мас. %): 6.74 Na_2O , 20.52 B_2O_3 , 0.15 Al_2O_3 , 72.59 SiO_2 и 6.11 Na_2O , 23.85 B_2O_3 , 69.35 SiO_2 , 0.08 [F], 0.61 P_2O_5 [1, 2] были изготовлены в заводских условиях по технологии варки оптических стекол. Затем ПС 8В-НТ и ПС-НФФ промывали в дистиллированной воде, подвергали сушке на воздухе и в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1 ч (ПС 8В-НТ-120, ПС-НФФ-120). Ранее было установлено, что матрицы ПС 8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 обладают следующими параметрами пор: пористость $W = 30\%$ и $W = 30\%$, удельная поверхность пор $S_{\text{уд.}} = 200\text{ м}^2/\text{г}$ и $S_{\text{уд.}} = 55\text{--}65\text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр пор $D = 3\text{--}5\text{ нм}$ и $D = 10\text{--}12\text{ нм}$ соответственно [1, 3]. По данным химического анализа ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $5\text{--}25 \times 5\text{--}15 \times 1.5 \pm 0.15\text{ мм}$) содержат, мас. %: 0.30 Na_2O , 3.14 B_2O_3 , 0.11 Al_2O_3 , 96.45 SiO_2 и 0.55 Na_2O , 6.85 B_2O_3 , 92.56 SiO_2 , 0.04 [F], следы (≤ 0.01) P_2O_5 соответственно [1, 2, 4].

Синтез КМ выполнен путем двухстадийной пропитки ПС-матриц. Сначала ПС-матрицы пропитывали в водных растворах (50 или 100 мг/мл) AgNO_3 в присутствии ионов меди (7.5 или 10 мг/мл $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$); затем в водном растворе 0.2 М KI. Образцы КМ высушены при 120 °С. При приготовлении растворов для синтеза НКМ использовали реактивы: серебро азотнокислое AgNO_3 (хч, 99.9 %), калий йодистый KI (хч, 99.9 %), медь (II) азотнокислая 3-водная $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч, 98 %). Обозначение синтезированных образцов: 50Ag/7.5Cu, 100Ag/10Cu – в соответствии с концентрацией пропитывающих растворов, содержащих серебро. В КМ (высушенных при 120 °С) на основе ПС 8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120, легированных иодидом серебра и меди, определено содержание серебра, меди и щелочных металлов (методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCEof 3000 Series), мас. %: (0.11–0.17) Na_2O , (0.03–0.41) K_2O , (0.26–0.42) Ag_2O , (0.02–0.03) CuO и (0.43–0.48) Na_2O , (0.37–3.02) K_2O , (0.18–0.50) Ag_2O , (0.02–0.03) CuO соответственно. Содержание других элементов в композитах методами аналитической химии не определяли. Серии 50Ag/7.5Cu и 100Ag/10Cu образцов КМ были подвергнуты термической обработке на воздухе при температурах от 120 до 875 °С с изотермическими выдержками в течение 15–160 мин.

Проведены исследования КМ в зависимости от их состава и температуры термообработки ($T = 120\text{--}875\text{ °С}$) методами оптической и ИК спектроскопии с помощью спектрофотометров СФ-2000 (ОКБ «СПЕКТР», Россия; наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм, предел допускаемого значения абсолютной погрешности установки $\pm 0.4\text{ нм}$ и $\pm 0.8\text{ нм}$ для диапазонов 190–390 нм и 390–1100 нм соответственно) и ФСМ-2211 («ИНФРАСПЕК», Россия; спектральное разрешение 2 см^{-1}) соответственно. Исследованы спектральные зависимости оптической плотности (в спектральном диапазоне 300–900 нм) и пропускания (в области частот 7500–4000 см^{-1}).

Спектры люминесценции измеряли при комнатной температуре с помощью оптического спектрофлуориметра FLSP920 (фирма Edinburgh Instruments) со спектральным разрешением 10 нм. В качестве источника возбуждения служила ксеноновая лампа мощностью 200 Вт. Регистрация видимой люминесценции осуществлялась фотоэлектронными умножителями фирмы Hamamatsu, в перпендикулярном направлении по отношению к направлению возбуждающего излучения.

Исследования КМ методами оптической, ближней ИК спектроскопии и люминесцентной спектроскопии проводили при комнатной температуре на образцах в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин толщиной $1.50 \pm 0.15\text{ мм}$.

На рисунке 1 приведены спектры оптической плотности на примере КМ серии 50Ag/7.5Cu в зависимости от ПС-матрицы и от температуры тепловой обработки ($T_{\text{то}} = 120\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$). У ПС-8В-НТ-120 и ПС-НФФ-120 ранее были обнаружены УФ фундаментальные полосы поглощения (край полосы при 240 нм и 300 нм соответственно), характерные для диэлектриков [5, 6]. Обнаружены широкие полосы поглощения со слабовыраженными максимумами в области 340–451 нм; полосы при 340–343 нм (поглощение нейтральных атомов серебра Ag^0); полосы в области 356–495 нм (поглощение молекулярных кластеров серебра, агрегатов или несферических частиц серебра); полосы поглощения в области 409–451 нм (плазмонные полосы металлических частиц и нанокластеров серебра); 720, 730 нм (образование кластеров серебра) [6–8]. Плазмонные полосы, характерные для нанокластеров меди, при $\sim 560\text{--}650\text{ нм}$ не были обнаружены из-за малой концентрации меди [8, 9].

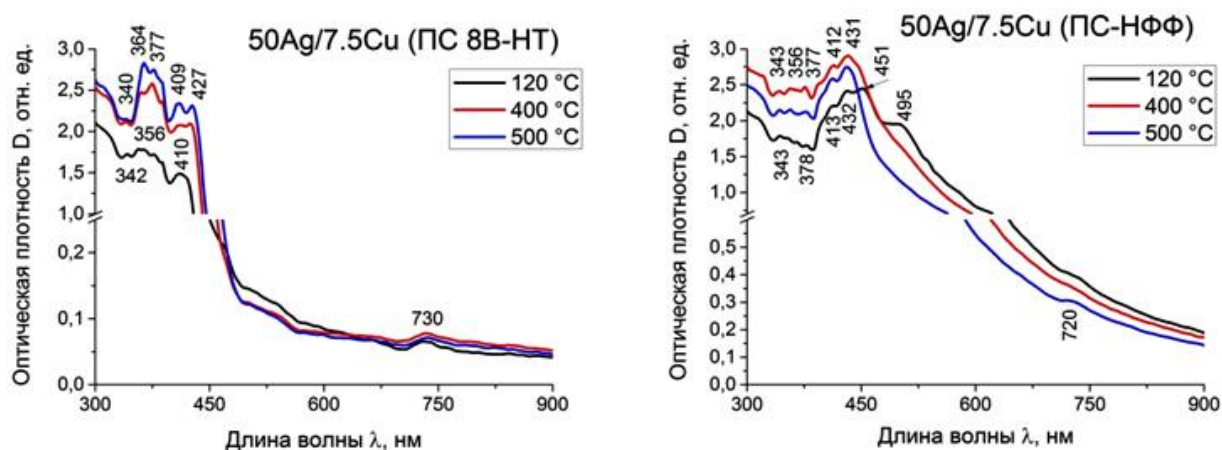


Рисунок 1 – Спектры поглощения КМ в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки

На рисунке 2 показаны ИК спектры пропускания КМ на примере серии 50Ag/7.5Cu на основе ПС 8В-НТ или ПС-НФФ при 120 $^{\circ}\text{C}$ и КМ 100Ag/10Cu на основе ПС-НФФ при 875 $^{\circ}\text{C}$. Обнаружены полосы поглощения: при 7325, 7321 cm^{-1} (обертон валентного колебания (ν) ОН групп ($\nu(\text{OH})$) и Si–ОН групп ($\nu(\text{Si–OH})$)); при 7188, 7130, 7118, 5267 cm^{-1} (поглощение ОН групп и адсорбированных на поверхности молекул воды); при 6863 cm^{-1} (поглощение капиллярно-конденсированных молекул воды); при 5653, 5267 cm^{-1} (сочетание деформационных и валентных колебаний воды ($(\delta + \nu) \text{H}_2\text{O}$)); при 5045 cm^{-1} (молекулы воды, координационно связанные с примесными атомами бора); при 4675 cm^{-1} (валентные колебания В–ОН групп, где бор находится в тройной координации $\nu(\text{B–OH})$); при 4522–4507, 4445–4443 (колебания $\delta(\text{Si–OH})$, $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{Na–OH})$ групп, $(\delta + \nu) \text{Si–OH}$ групп); перегиб при 4184 cm^{-1} (валентные колебания ОН групп ($\nu(\text{OH})$) с низкой частой вибрацией решетки, d–d полоса поглощения ионов Cu^{2+} (переход ${}^2E_g \rightarrow {}^3A_g$)) [2, 5, 10–16].

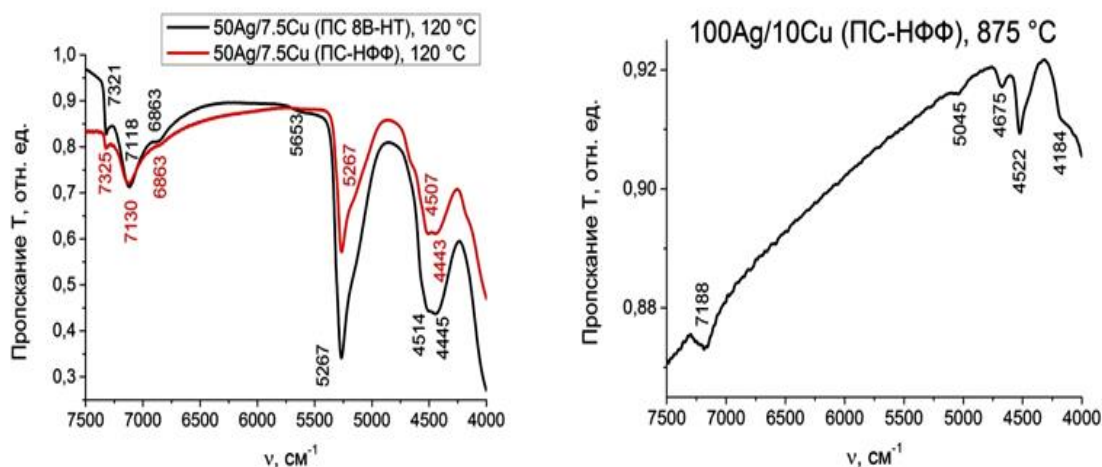


Рисунок 2 – ИК спектры пропускания КМ в зависимости от их состава и от температуры тепловой обработки

На рисунке 3 представлены спектры люминесценции КМ серии 100Ag/10Cu (120 $^{\circ}\text{C}$), легированных иодидами серебра и меди, в зависимости от ПС-матрицы и длины возбуждения. Установлено, что КМ обладают

сине-зеленой ($\lambda_{\text{люм}} = 450\text{--}558\text{ нм}$); желто-оранжевой ($\lambda_{\text{люм}} = 584\text{--}624\text{ нм}$) и красной ($\lambda_{\text{люм}} = 658\text{--}660\text{ нм}$) люминесценцией. Интенсивная синяя люминесценция при 450–466 нм может быть вызвана Ag^+ и Cu^+ ионами, а также атомами серебра Ag^0 и нейтральными молекулярными кластерами серебра Ag_n ($n = 6\text{--}13$) [16–20]. Зеленая люминесценция с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 558\text{ нм}$, возможно, связана с ионами Cu^+ (переход с уровня $3d^9 4s$ на основной уровень) и нейтральными молекулярными кластерами серебра Ag_3 [20–22]. Обнаруженная желто-оранжевая люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 584\text{--}624\text{ нм}$, по всей вероятности, возникает из-за присутствия ионов Cu^+ и малых заряженных кластеров серебра, таких, как Ag_2^+ , Ag_2^{2+} , Ag_3^+ , Ag_3^{2+} [18, 23]. Наблюдаемая красная люминесценция (при $\lambda_{\text{возб}} = 532\text{ нм}$) с максимумами при 658–660 нм может быть связана с нанокластерами серебра и наночастицами серебра [17, 20].

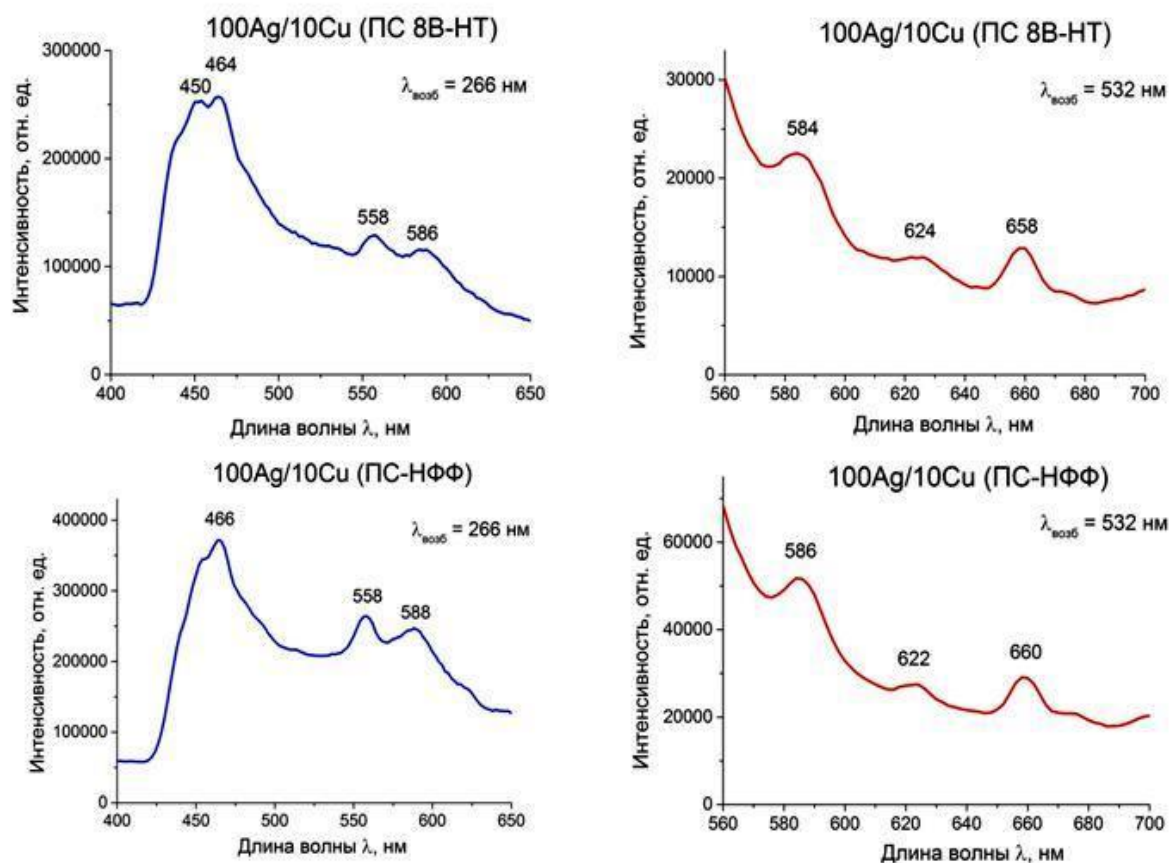


Рисунок 3 – Спектры люминесценции КМ 100Ag/10Cu (120 °C) на основе ПС 8В-НТ и ПС-НФФ при $\lambda_{\text{возб}} = 266\text{ нм}$ и при $\lambda_{\text{возб}} = 532\text{ нм}$

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-03-01206. Авторы признательны д.ф.-м.н. С. В. Фирстову (НЦВО РАН, Москва) за исследование композиционных материалов методом люминесцентной спектроскопии.

Литература:

1. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 193, pp. 29–33.
2. Гирсова М.А., Головина Г.Ф. Исследование висмут-содержащих композитов на основе термически модифицированных пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов методом ближней инфракрасной спектроскопии. *Физика и химия стекла*, 2018, Т. 44, № 6, с. 599–606.
3. Гирсова М.А., Anfimova И.Н., Куриленко Л.Н., Дикая Л.Ф. Влияние условий термообработки на оптические свойства висмутсодержащих композитов на основе высококремнеземных пористых стекол. *Физика химия стекла*, 2019, Т. 45, № 6, с. 590–595.
4. Girsova M.A., Antropova T.V., Golovina G.F., Anfimova I.N., Kurilenko L.N., Arsent'ev M.Yu. Synthesis and spectral-optical properties of composite materials based on high-silica porous glasses doped with silver and erbium iodides. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 704, article 012004.
5. Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Anfimova И.Н., Куриленко Л.Н. Свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол в зависимости от концентрации висмута и режима тепловой обработки. I. Спектрально-оптические свойства. *Физика и химия стекла*, 2018, Т. 44, № 5, с. 464–472.

6. Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Арсентьев М.Ю., Дикая Л.Ф., Семенова Е.А. Фазовый состав и оптические свойства композиционных материалов, легированных бромидом серебра и ионами Ce^{3+} или Er^{3+} . *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2020, № 5, с. 920–925.
7. Сергеев Б.М., Кирюхин М.В., Бахов Ф.Н., Сергеев В.Г. Фотохимический синтез наночастиц серебра в водных растворах поликарбоновых кислот. Влияние полимерной матрицы на размер и форму частиц. *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*, 2001, Т. 42, № 5, с. 308–314.
8. Inwati G.K., Kumar P., Roos W.D., Swart H.C., Singh M. UV-irradiation effects on tuning LSPR of Cu/Ag nanoclusters in ion exchanged glass matrix and its thermodynamic behavior. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 823, pp. 153820.
9. Majhi J.K., Kuiri P.K. Spectral tuning of plasmon resonances of bimetallic noble metal alloy nanoparticles through compositional changes. *Plasmonics*, 2020, vol. 15, pp. 797–804.
10. Davis K.M., Tomozawa M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 201, pp. 177–198.
11. Stolper E. Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1982, vol. 81, pp. 1–17.
12. Moriya Y., Nogami M. Hydration of silicate glass in steam atmosphere. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, vol. 38-39, pp. 667–672.
13. Bartholomew R.F., Butler B.L., Hoover H.L., Wu C.K. Infrared Spectra of a Water-Containing Glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, vol. 63, pp. 481–485.
14. Balzer R., Behrens H., Schuth S., Waurischk T., Reinsch S., Müller R., Fechtelkord M., Deubener J. The influence of H_2O and SiO_2 on the structure of silicoborate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, vol. 519, article 119454.
15. Панченко Т.В. Фотохромный эффект в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, легированных Cu и Ag, *Физика твердого тела*, 2008, Т. 50, Вып. 10, с. 1824–1830.
16. Jiménez J.A. Carbon-driven synthesis of bi-plasmonic Ag-Cu nanocomposite phosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 205, pp. 518–521.
17. Dai Y., Hu X., Wang C., Chen D., Jiang X., Zhu C., Yu B., Qiu J. Fluorescent Ag nanoclusters in glass induced by an infrared femtosecond laser. *Chemical Physics Letters*, 2007, vol. 439, pp. 81–84.
18. Yasumori A., Tada F., Yanagida S., Kishi T. Yellow photoluminescence properties of copper ion doped phase-separated glasses in alkali borosilicate system. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, pp. J143–J147.
19. Gaft M., Reisfeld R., Panczer G., Boulon G., Saraidarov T., Erlich S. The luminescence of Bi, Ag and Cu in natural and synthetic barite BaSO_4 . *Optical Materials*, 2001, vol. 16, pp. 279–290.
20. Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., Putilin S.E., Shakhverdov T.A., Tsytkin A.N., Nikonov N.V., Sidorov A.I. Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role of halogenides. *Optical Engineering*, 2016, vol. 55, pp. 067101.
21. Borsella E., Dal Vecchio A., Garcia M. A., Sada C., Gonella F., Polloni R., Quaranta A., van Wilderen L.J.G.W. Copper doping of silicate glasses by the ion-exchange technique: A photoluminescence spectroscopy study. *Journal of Applied Physics*, 2002, vol. 91, pp. 90–98.
22. Oliver A., Cheang-Wong J.C., Roiz J., Hernández J.M., Rodríguez-Fernández L., Crespos A. Optical absorption and emission studies of 2 MeV Cu-implanted silica glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2001, vol. 175-177, pp. 495–499.
23. Podlipensky A. V., Grebenev V., Seifert G., Graener H. Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in sodalimeglass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study. *Journal of Luminescence*, 2004, vol. 109, pp. 135–142.

SPECTRAL-LUMINESCENT PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS DOPED WITH SILVER AND COPPER IODIDES, BASED ON HIGH-SILICA POROUS SILICATE GLASSES

Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N., Antropova T.V.
Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Science
Makarov embankment, 2, Saint-Petersburg, 199034, Russia
e-mail: girsovama@yandex.ru

Abstract. Composite materials (CMs) doped with silver and copper iodide based on matrices of high-silica porous glasses have been synthesized. It was found that CMs have blue-green ($\lambda_{\text{lum}} = 450\text{--}558\text{ nm}$); yellow-orange ($\lambda_{\text{lum}} = 584\text{--}624\text{ nm}$) and red ($\lambda_{\text{lum}} = 658\text{--}660\text{ nm}$) luminescence. The CMs were studied by optical (300–900 nm) and near infrared spectroscopy (7500–4000 cm^{-1}), depending on the concentration of introduced silver (0.18–0.50 wt.%), copper (0.02–0.03 wt.%) and heat treatment temperature (120–875 °C).

Keywords: composite materials, high-silica nanoporous glasses, luminescence, optical spectroscopy in UV-VIS-NIR ranges, IR spectroscopy, silver iodide, copper iodide.

ПРИМЕНЕНИЕ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ

Распутин И.В., Журавлев Н.А., Карелин В.А.

*Национальный Исследовательский Томский политехнический университет**Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050**e-mail: rasputin.ilia@yandex.ru*

Аннотация: Выполнен обзор современных методов удаления коллоидных примесей из смесей, полученных в процессе растворения отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов, и показаны их недостатки. Обоснованы преимущества применения метода коагуляции и незагрязненного примесями флокулянта BESFOC для переработки растворов ОЯТ. Для удаления примесей легких элементов из коллоидных растворов рационально применять неионогенный флокулянт BESFLOC K4000. Практически полное осветление исходного коллоидного раствора протекает в течение 20 минут. Для удаления коллоидных примесей тяжелых металлов применяется катионный флокулянт BESFLOC K6651. Исследовано влияние размера пор фильтра и концентрации HNO_3 в растворе, образующемся после взаимодействия с флокулянтом BESFLOC. В процессе фильтрования раствора, образующегося после взаимодействия с флокулянтом BESFLOC, через мембрану, изготовленную из фторопласта (размер пор 0,15 мкм), выделяется ~91 % твердой фазы. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты (в диапазоне от 0,5 до 5,0 М) на количество образующегося осадка: в 3,0 М растворе выделяется максимальное количество осадка. В растворах с концентрацией азотной кислоты более 3,0 М масса осадка не увеличивается. Коэффициент светопропускания растворов, обработанных флокулянтом BESFLOC и подвергнутых центрифугированию не изменяется, что свидетельствует о полноте выделения коллоидных частиц из исходного азотнокислого раствора.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, флокуляция, коллоидные растворы, полиакриламид, BESFLOC.

За последние десятилетия процессам переработки керамического отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), образующегося в реакторах LWR, уделяется все большее значение [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Процесс переработки позволяет использовать замкнутый ядерный топливный цикл и обеспечить многократное использование урана, находящегося в исходном топливе [7].

При растворении керамического ОЯТ образуется продукт, содержащий коллоидные осадки, состоящие из труднорастворимых компонентов, образующих осадки, количество которых может достигать нескольких килограммов на 1 т урана. При растворении керамического ОЯТ образуются растворы, содержащие 0,19 – 0,59 % коллоидных веществ от массы исходного топлива. После растворения концентрация взвесей в растворе составляет порядка 1 – 3 г/дм³ [1,2]. Анализ нерастворимых компонентов керамического топлива энергетических реакторов показал, что они включают:

- мелкие частицы оболочек и конструкционных материалов сборок топлива в количестве 0,5-5,5 кг/т в зависимости условий проведения процесса резки топлива;
- частицы продуктов активации элементов конструкционных материалов (хрома, никеля, железа) в количестве около 1,8 кг/т;
- частицы продуктов деления (ПД) в количестве от 1 до 6 кг/т в зависимости от химического состава топлива и его глубины выгорания;
- остатки нерастворившегося топлива, масса которых зависит от способа получения и состава топлива, в частности от температурного режима в процессах изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) и облучения в ядерном реакторе, а также от условий растворения;
- осадки в количестве до 3 кг/т, образующиеся в растворе в процессе взаимодействия его компонентов [6, 7].

Недостаток метода центрифугирования, обычно применяемого для удаления взвесей – наличие в оборудовании движущихся частей из-за возможного заклинивания подшипников и перекашивания вала, что может привести к выходу из строя оборудования. Метод флокуляции флокулянтом *BESFLOC* устраняет указанный недостаток. Оборудование для флокуляции не имеет движущихся частей. Оборудование, обеспечивающее подачу и дозирование растворов ОЯТ и флокулянта, не соприкасается с растворами ОЯТ, имеющими высокую радиоактивность, поэтому при поломке оборудования обслуживающему персоналу можно быстро его отремонтировать не подвергаясь при этом воздействию радиоактивного излучения.

Оборудование, применяемое в процессах флокуляции растворов ОЯТ, не имеет движущихся частей. Пульсационные насосы и регулирующие устройства, обеспечивающие подачу и дозирование растворов ОЯТ и флокулянта, не соприкасаются с растворами ОЯТ, имеющими высокую радиоактивность, поэтому при поломке оборудования обслуживающему персоналу можно быстро его отремонтировать не подвергаясь при этом воздействию радиоактивного излучения.

Флокулянты «BESFLOC» обладают свойствами, которые позволяют применять их для удаления коллоидных примесей из суспензий, образующихся в процессе растворения керамического ОЯТ: имеют повышенную вязкость, при смешивании с суспензиями и при удалении коллоидных частиц образуют крупные

хлопья на поверхности раствора, не загрязняют водные растворы продуктами разложения. Для исследований использованы 3 вида флокулянтов: неионогенные (высокомолекулярные флокулянты «K4000» и «K4020»), анионный («K4032» низкомолекулярный с низкой плотностью заряда) и катионный («K6651» среднемолекулярный с высокой плотностью заряда) [3]. Для изучения возможности выделения металлов платиновой группы и определения возможности использования неионогенных «BESFLOC K4000» и «K4020», а также катионного «BESFLOC K6651» и анионного «BESFLOC K4032» флокулянтов проведены исследования по разрушению коллоидных растворов, содержащих в качестве твердой фазы мелкодисперсный порошок платины (платиновая «чернь»).

Принципиальная возможность применения *BESFLOC* для осветления азотнокислых растворов ОЯТ с $c_U = 400 - 1000$ г/л проведена на неионогенном *BESFLOC K4000*. С *BESFLOC K4000* коллоиды в растворе осадились за ~15 мин. Для изучения возможности выделения платиновых металлов и определения возможности использования неионогенных *BESFLOC K4000* и *K4020*, а также катионного *BESFLOC K6651* и анионного *BESFLOC K4032* исследовано разрушению коллоидных растворов, содержащих мелкодисперсный порошок Pt – платиновая «чернь». Исследовано воздействие излучения $d\ 18,5$ Рентген/ч на U-растворы с флокулянтom в течение 3-х суток. После опытов внешний вид раствора не изменяется, а образовавшиеся агрегаты частиц не разрушаются.

Зависимость изменения оптической плотности I/I_0 от времени для растворов $UO_2(NO_3)_2$ с концентрацией 1000 г/л по U с мелкодисперсным порошком графита, после взаимодействия с флокулянтами *BESFLOC* показана на рисунке 1 (1 – раствором *BESFLOC K4000*; 2 – раствором *BESFLOC K4032*; 3 – раствором *BESFLOC K6651*).

Изменение оптической плотности растворов $UO_2(NO_3)_2$ с концентрацией 1000 г/л по U и мелкодисперсным порошком графита (раствор имитатора) от времени проведения процесса после взаимодействия с флокулянтами «BESFLOC» различных марок показаны на рисунке 1. Исследования проведены при температуре 90 °C и соотношении объемов раствора флокулянта к урансодержащему раствору, равном 1:10.

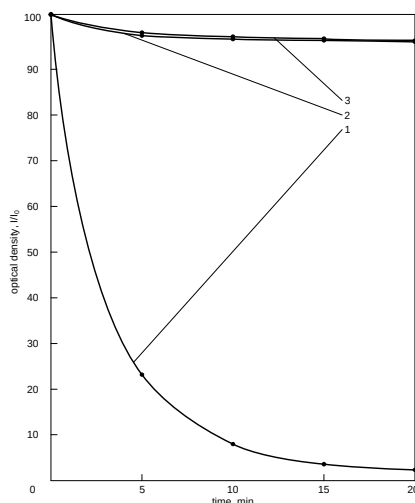


Рисунок 1 – Зависимость изменения оптической плотности I/I_0 от времени для растворов $UO_2(NO_3)_2$ с концентрацией 1000 г/л по U с мелкодисперсным порошком графита, после взаимодействия с флокулянтами: 1 – раствором «BESFLOC K4000»; 2 – раствором «BESFLOC K4032»; 3 – раствором «BESFLOC K6651»

Анионный «BESFLOC K4032» и катионный «BESFLOC K6651» флокулянты незначительно увеличивают размеры коллоидных частиц только при длительном контакте флокулянта (более 1 часа) с раствором. Образующиеся частицы имеют очень неравномерную (рыхлую) структуру и при перемешивании разрушаются.

При использовании неионогенного флокулянта «BESFLOC K4000» в течение 10 мин значение оптической плотности раствора I/I_0 не превышало 8 ед., а через 20 мин произошло практически полное осветление исходного раствора. Практически все коллоидные частицы находились в малом объеме на поверхности раствора.

Аналогичные исследования изменения оптической плотности растворов нитрата уранила с использованием в качестве имитатора коллоидных частиц платины приведены на рисунке 2.

При взаимодействии катионного флокулянта «BESFLOC K6651» с раствором, содержащим коллоидные частицы платины, в течение 1 часа образовывались устойчивые комплексы. Величина оптической плотности раствора не превышала 29 ед. При перемешивании образовавшиеся частицы не разрушались.

В процессе взаимодействия анионного «BESFLOC K4032» и неионогенного «BESFLOC K4000» флокулянтов с раствором, содержащим мелкодисперсные частицы платины, не происходит образование крупных осадков даже при длительном (более 1 часа) контакте с исходным раствором.

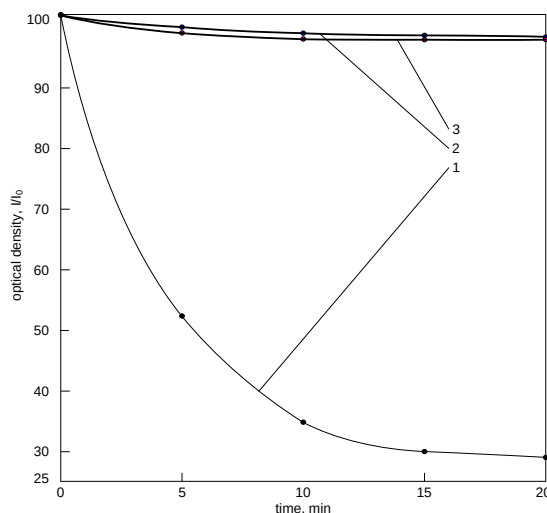


Рисунок 2 – Зависимость изменения оптической плотности I/I_0 от времени в коллоидных растворах мелкодисперсного порошка платины (платиновой «черни») после взаимодействия с раствором флокулянтов: 1 – «BESFLOC K4000»; 2 – «BESFLOC K4032»; 3 – «BESFLOC K6651»

Устойчивость образующихся частиц исследовали при 120 °С в течение нескольких часов. Через 40 минут образовавшиеся частицы разрушались, а при охлаждении раствора до 90 °С частицы вновь не образовывались. Полученные результаты показали, что при температурах выше 90 °С происходит разрушение флокулянта.

Таким образом для удаления из коллоидного раствора мелкодисперсных частиц металлов платиновой группы необходимо использовать катионный флокулянт «BESFLOC K6651».

Результаты исследований влияния размера пор фильтра и концентрации HNO_3 в коллоидном растворе на скорость фильтрации представлены на рисунках 3 и 4.

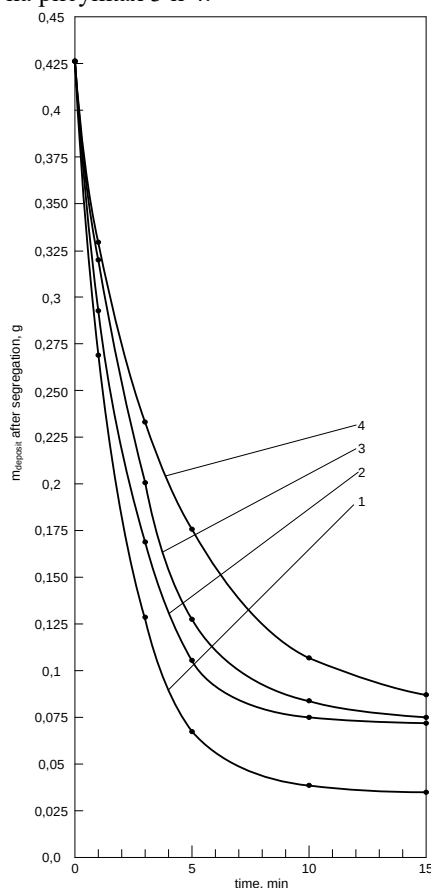


Рисунок 3 – Зависимость уменьшения массы осадка на фильтре от размера пор фильтра из фторопласта. Размер пор фильтра: 1 – 0,15 мкм; 2 – 0,25 мкм; 3 – 0,45 мкм; 4 – 0,60 мкм

На рисунке 5 представлены зависимости увеличения массы образующегося на фильтре осадка при уменьшении размера пор фильтрующего материала от 0,60 до 0,15 мкм. Показано, что при использовании мембраны из фторопласта, имеющей размер пор 0,15 мкм, масса осадка на фильтре имеет максимальное

значение. В 50 мл исходной суспензии в 5 М растворе HNO_3 масса твердых частиц составляла 0,44 г. После проведения процесса фильтрации на фильтре выделилось 0,4 г осадка. В полученном растворе осталось 0,04 г твердых (коллоидных) частиц. Таким образом из исходной смеси выделилось ~91 % твердой фазы. При увеличении концентрации азотной кислоты в исходном растворе (более 5 М HNO_3) масса образующегося на фильтре осадка практически не изменилась.

На рисунке 4 исследована зависимость уменьшения массы выделяющегося на фильтре осадка от времени фильтрования в диапазоне концентраций HNO_3 в исходном растворе от 0,5 до 5,0 М. При увеличении концентрации HNO_3 от 0,5 до 3,0 М масса выделяющегося на фильтре осадка течение 15 мин возросла с 0,038 до 0,070 г (на 0,032 г). Применение более концентрированных растворов HNO_3 не приводит к существенному увеличению массы выделяющегося осадка. Например, в 5 М растворе HNO_3 , образовалось 0,075 г осадка (только на 0,005 г больше, чем в 3 М HNO_3). Поэтому фильтрование исходных суспензий, полученных в процессе растворения ОЯТ, необходимо проводить в 3 М растворе HNO_3 .

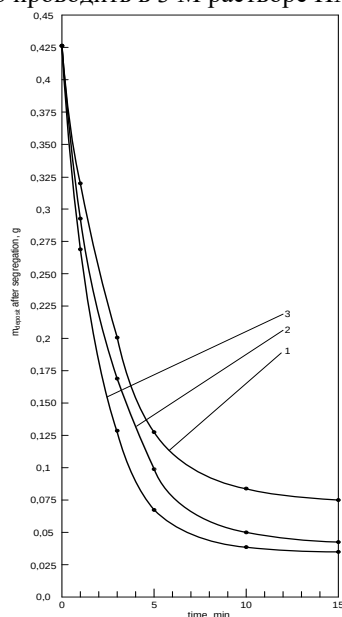


Рисунок 4 – Зависимость изменения массы осадка от времени фильтрования. Размер пор фильтра из фторопласта – 0,15 мкм; концентрация HNO_3 : 1 – 0,5 М; 2 – 3 М; 3 – 5 М

В растворах после удаления коллоидных частиц методом флокуляции и фильтрации с помощью фотоколориметра КФК-2-01 определяли коэффициент пропускания световых лучей (коэффициент светопропускания), величина которого составила 16 %. Для выделения оставшихся после флокуляции твердых веществ использовали метод центрифугирования. Величина коэффициента светопропускания раствора после центрифугирования не изменилась и составила 16 %. Таким образом метод флокуляции может быть использован для удаления коллоидных частиц из растворов с концентрацией U до 1000 г/л. Неионогенный *BESFLOC* K4000 за 10 мин уменьшили оптическую плотность раствора I/I_0 до 8 ед., а через 20 мин произошло практически полное осветление исходного раствора.

Таким образом, выполненные исследования с целью удаления коллоидных частиц из растворов ОЯТ с использованием неионогенных, катионных и анионных флокулянтов «*BESFLOC*», показали, что процесс флокуляции является альтернативным методом относительно используемого в настоящее время в промышленности метода центрифугирования.

Литература:

1. Choi E.Y., Jeong, S.M. Electrochemical processing of spent nuclear fuels: An overview of oxide reduction in pyroprocessing technology // *Progress in Natural Science: Materials International*. V. 25, Issue 6, 1 December 2015, P. 572-582.
2. McGlynn G., Butler G., Pearman A. Stakeholder Preference Mapping-seeking a way forward for the processing of spent nuclear fuel // *Journal of the Operational Research Society*. V. 66, Issue 2, 8 February 2015, P. 219-230.
3. Zhang S.-D., Yan S.-H. Progress in research of hydrometallurgical processes in spent fuel reprocessing // *He-Huaxue yu Fangshe Huaxue/Journal of Nuclear and Radiochemistry*. V. 37, Issue 5, 20 October 2015, P. 266-275.
4. Sun T.-X., Shen X.-H., Chen Q.-D. Investigation of selective extraction of UO_2^{2+} from aqueous solution by CMPO and TBP in ionic liquids // *Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Physico - Chimica Sinica*. V. 31, 2015, P. 32-38.
5. Duan W., Zhao M., Wang C., Cao S. Recent Advances in the Development and Application of Annular Centrifugal Contactors in the Nuclear Industry // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. V. 32, Issue 1, 2014, P. 1-26.
6. Alekseev P.N., Bobrov E.A., Chibinyaev A.V., Teplov P.S., Dudnikov A.A. Multiple recycle of REMIX fuel at VVER-1000 operation in closed fuel cycle // *Physics of Atomic Nuclei*. V. 78, Issue 11, 1 December 2015, P. 1264-1273.

7. Chen G.J., Cui Y.L., Zhang, G.G., Yao H.J. The development and innovation of spent fuel reprocessing in fuel cycle // International Conference on Nuclear Engineering, Proceedings, ICONE (Xi'an; China; 17 May 2010 through 21 May 2010; Code 86639). V. 1, 2010, 4p.

USE OF FLOCCULANTS IN THE PROCESSING OF SNF

Rasputin I.V., Zhuravlev N.A., Karelin V.A.
National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenina Ave. 30, 634050
e-mail: rasputin.ilia@yandex.ru

Abstract. The review of modern methods of removing colloidal impurities from mixtures obtained in the process of dissolution of spent nuclear fuel of power reactors is carried out and their shortcomings are shown. The advantages of using the coagulation method and BESFOC flocculant-free impurities for processing spent nuclear fuel solutions are substantiated. To remove impurities of light elements from colloidal solutions it is rational to use non-ionic flocculant BESFLOC K4000. Almost complete clarification of the initial colloidal solution takes 20 minutes. BESFLOC K6651 cationic flocculant is used to remove colloidal impurities of heavy metals. The effect of filter pore size and HNO₃ concentration in the solution formed after interaction with BESFLOC flocculant has been studied. In the process of filtration of solution formed after interaction with BESFLOC flocculant, ~91% of solid phase is released through membrane made of fluoroplastic (pore size 0.15 μm). The influence of nitric acid concentration (in the range from 0.5 to 5.0 M) on the amount of formed sediment has been studied: the maximum amount of sediment is released in 3.0 M solution. In solutions with the concentration of nitric acid over 3.0 M the mass of sludge does not increase. The light transmission coefficient of the solutions treated with BESFLOC flocculant and centrifuged does not change that testifies to complete extraction of colloidal particles from the initial nitric acid solution.

Keywords: spent nuclear fuel, flocculation, colloidal solutions, polyacrylamide, BESFLOC.

Секция 2
АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ / ADDITIVE TECHNOLOGIES

**ПРИМЕНЕНИЕ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ
ИНДУКТОРНОГО ГЕНЕРАТОРА НОВОГО ТИПА**

Кочетов И.А., Шайтор Н.М.

ФГАУ ВО «Севастопольский государственный университет», Университетская-33

г. Севастополь, 299053, Россия

kochetov.vano@mail.ru, Shaytor1950@mail.ru

Аннотация. В статье исследуется возможность и целесообразность использования аддитивных технологий при исполнении модели индукторного генератора нового типа. Для производства подобных генераторов, при изготовлении ряда трудоемких изделий сложной формы, потребуется технология FDM 3D-принтера, а также использование ABS-пластика, что влечет за собой существенное улучшение показателей массы на единицу мощности. Себестоимость производства генератора может быть значительно снижена за счет многократного уменьшения металлоемкости и упрощения сборки. Одновременно с этим упрощается конструкция, увеличивается надежность и ремонтпригодность генератора.

Ключевые слова: аддитивная технология, 3D-принтер, технология FDM, ABS-пластик, индукторный генератор.

Введение

На данный момент традиционная технология изготовления деталей электрических машин, использующая инструментальную обработку заготовок с удалением материала, содержит множество недостатков: большое количество отходов после обработки, потребность применения различной технологической оснастки и обрабатывающего инструмента, значительные трудозатраты. В благоприятных условиях на замену традиционной может прийти аддитивная технология, исключая инструментальную обработку. Она основана на построении требуемой детали при добавлении материала, а также на реализации прямого преобразования цифровой модели изделия в физический объект. Технологическое оборудование, которое работает данным образом, получило название 3D-принтера, а процесс изготовления изделия – 3D-печати. Сейчас разработано множество различных методов 3D-печати с возможностью использованием – пластмасс, металлов и керамики [1]. Поэтому изучение возможностей применения аддитивных технологий для оценки перспектив их внедрения в электромашиностроение является новой и актуальной задачей.

Применение 3D-принтера FDM для создания изделия с использованием материала ABS-пластика

Технология FDM, разработанная компанией Stratasys, дает возможность изготавливать прототипы методом послойной укладки полурасплавленной полимерной нити в соответствии с геометрией математической модели детали, разработанной в системе CAD, рисунок 1.

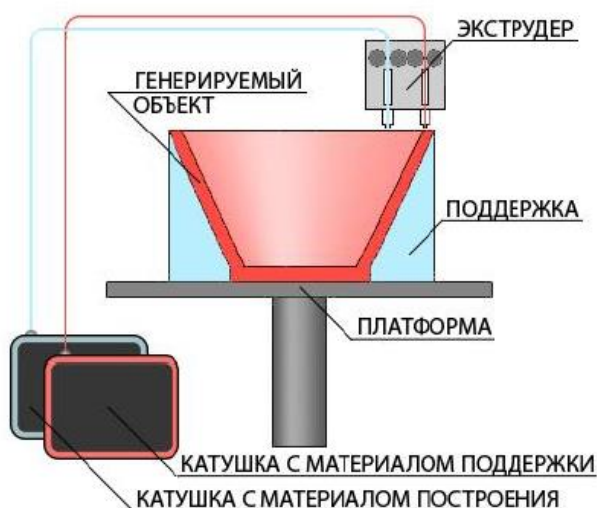


Рисунок 1– Принципиальная схема FDM-принтера

Многие пользователи установок FDM рассматривают эту технологию как дизайнерскую. Данная технология используется как инструмент, который совмещен с САПР и управляем при помощи САПР, для визуализации и анализа дизайнерских идей на ранних стадиях разработки, позволяя значительно сократить временной разрыв между концепциями и их воплощением в действительность. FDM-принтер обеспечивает при

изготовлении данной детали повысить её качественные характеристики, а также повысить точность размеров рабочей поверхности, расширить функциональные возможности, увеличить надёжность, ресурс, коэффициент полезного действия и улучшить другие эксплуатационные характеристики изделия в целом, при этом сокращается время производства [2].

Достоинство данной технологии является применение доступного по цене оборудования трёхмерной печати для изготовления пластиковых элементов, способных выдерживать значимую силовую нагрузку, прикладываемую к модели во время эксплуатации. Данные изделия могут быть использованы при моделировании гидropневматического оборудования, перегрузочных машин, несущих конструкций сооружений и т. п. Для исследования технологических возможностей предлагаемых аддитивной технологией представлен каркас статора электродвигателя-маховика, рисунок 2 [4].

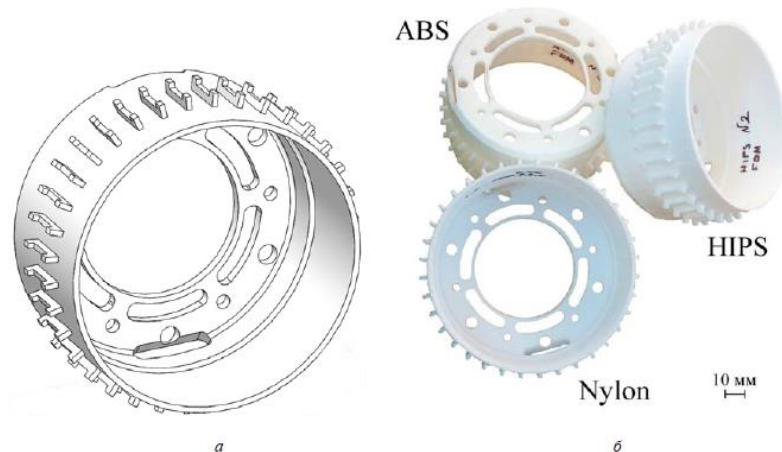


Рисунок 2– 3D-модель (а) и внешний вид (б) напечатанных каркасов

Одним из наиболее востребованных термопластичных сополимеров в изготовлении сложных формованных изделий, требующих высокой точности изготовления, является ABS-пластик (акрилонитрилбутадиенстирол) — термопластичный тройной сополимер стирола, акрилонитрила и бутадиена, стойкий и прочный полимер, который хорошо подходит для изготовления из него деталей различного назначения по технологии FDM и являющийся наилучшим материалом для работы с 3D-принтером. ABS-пластик — непрозрачный материал тёмного цвета с блестящей поверхностью, устойчивый к действию влаги, смазочных масел, растворов неорганических солей, кислот и щелочей, жиров и углеводов, нетоксичен. Растворяется в некоторых органических растворителях — ацетоне, эфире, бензоле, этиленхлориде, анилине, анизоле. Чередование акрилонитрильных и бутадиеновых звеньев со стирольными фрагментами определяют эластичность и ударопрочность материала. По механической прочности, жёсткости, ударной вязкости и теплостойкости ABS-пластик имеет преимущество среди других сополимеров стирола и ударопрочный полистирол. Характеризуется хорошей износостойкостью, высокой размерной стабильностью. ABS-пластик хорошо поддаётся сварке. Поверхности из ABS-пластика адаптированы для вакуумной металлизации и напыления гальванического покрытия. Недостатки немодифицированного ABS-пластика являются: относительно низкие электроизоляционные свойства по сравнению с полистиролом и невысокую атмосфероустойчивость, также чувствительность к действию лучей ультрафиолетового диапазона. Данный пластик обладает хорошими прочностными свойствами, сопоставимыми со свойствами металлов, стабилен и нетоксичен в нормальных условиях эксплуатации [3]. Изделия из пластика ABS, как правило, изготавливаются прессованием или литьём под давлением с последующей механической обработкой. Однако существует необходимость изготовления литейной оснастки, такой способ наиболее применим для серийного изготовления изделий, но слабо подходит для задач моделирования. В то же время, пластик ABS также является одним из наиболее используемых материалов при изготовлении изделий методом трёхмерной печати. Современные аппараты для послойного наплавления материала с числовым программным управлением позволяют создавать на основе ABS-пластика изделия сложных конфигураций в соответствии с предварительно созданными виртуальными геометрическими моделями. При этом прочность пластиковых изделий, изготовленных аддитивным методом, несомненно, будет ниже, чем изделий, изготовленных литейным способом. Причиной этого является - внутреннее напряжение, возникающее из-за последовательного остывания слоёв материала, а также неполное скрепление слоёв между собой.

Создания деталей нового индукторного генератора с использованием 3D-принтера

При помощи технологии FDM 3D-принтера и ABS-пластика можно создать новую модель индукторного генератора, где диски статоров и роторов выполняются из лёгких, дешёвых немагнитных материалов, а массогабаритные показатели машин лимитированы в основном активными материалами электромагнитного ядра, расположенными на указанных дисках. Магнитопроводы таких электрических машин становятся соизмеримыми с сечениями токопроводов, имеют сравнительно равномерную площадь поперечного сечения и магнитную индукцию в последовательных магнитных цепях, поэтому генераторы нового типа не имеют избыточных массогабаритных показателей, причём на ротор приходится не более 10 - 30% общей массы [5].

Магнитные цепи машин представлено на рисунке 3. Они могут содержать несколько независимых магнитных контуров, отличающийся от других магнитных контуров одной новой ветвью (стрелками указаны возможные направления магнитных потоков, создаваемых обмотками возбуждения). Конфигурация генератора образуется элементарными магнитными и электрическими ячейками и слоями. Элементарная магнитная ячейка образуется каждым независимым магнитным контуром, который содержит элементы последовательной магнитной цепи и охватывает кольцевые обмотки, принадлежащие данному контуру, созданные из пучков электротехнической проволоки, навивки электротехнической ленты, или путем прессования ферромагнитных порошков [6].

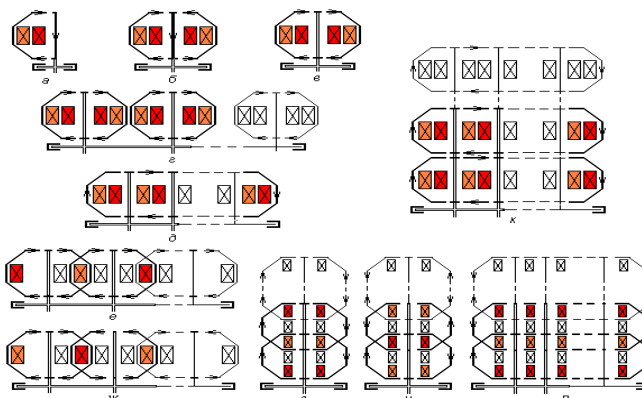


Рисунок 3 – Варианты магнитных и электрических цепей

Различные варианты расположения электромагнитного ядра (магнитопроводов и кольцевых электрических обмоток), с предварительной установкой их в статоре, который получают путем отливки из высокопрочных пластмасс, показаны на рисунке 4 [7].

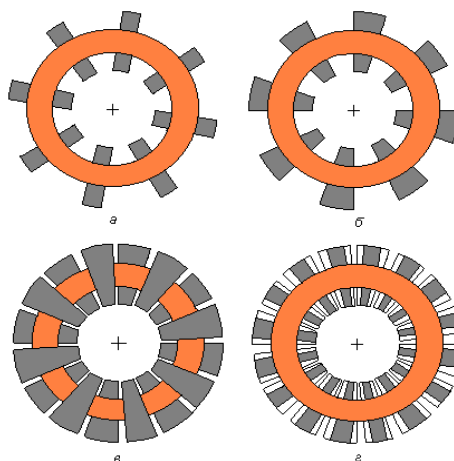


Рисунок 4 – Варианты расположения магнитопроводов и обмоток

Разработанный генератор отличается от существующих аналогов за счет определенных изменений технологии конструирования, проектирования и исполнения при помощи технологии FDM 3D-принтера, используя ABS-пластик:

1. Статор и ротор выполняют из высокопрочных пластмасс в форме дисков с коаксиальными отверстиями под сердечники.
2. Шихтованные сердечники статора изготавливают в форме коаксиально установленных модулей, охватывающих кольцевую электрическую обмотку, а ротора – в виде вставок.
3. Шихтованные сердечники выполняют с помощью безотходных и нано- технологий путями раскройки (штамповки) листов электротехнической стали.
4. Магнитную цепь выполняют из пучков электротехнической проволоки, навивки электротехнической ленты, а также путем прессования ферромагнитных порошков или их отливки.
5. Ротор (статор) получают путем отливки из высокопрочных пластмасс, с предварительной установкой внутри отливочных форм вставок (модулей) и электрических обмоток.

Заключение

Разработанный индукторный генератор нового типа, обладающий аксиально-радиальной конфигурацией электромагнитного ядра, позволяет использовать аддитивные технологии FDM 3D-принтера с применением акрилонитрилбутадиенстирола (ABS). Применение аддитивных технологий при исполнении подобного генератора способствует снижению показателей массы на единицу мощности и себестоимости производства за счет уменьшения металлоемкости, автоматизации и ускорения изготовления и сборки деталей. Одновременно

с этим упрощается конструкция, увеличивается надежность и ремонтпригодность. Генератор данного типа, изготовленный с применением аддитивных технологий, может быть использован в системах возобновляемой энергетики и распределенной генерации, в том числе в качестве источников электрической энергии в малой ветроэнергетике и гидроэнергетике.

Литература:

1. История 3D печати. [Электронный документ] — Режим доступа: <http://www.orgprint.com/en/wiki/istorija-3d-pechati>.
2. Лысыч М. Н., Шабанов М. Л., Романов В. В. Области применения технологий 3D-печати // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 12. 345 с.
3. Волхонский А.Е., Дудков К.В. Методы изготовления прототипа и деталей агрегатов различных промышленности с помощью аддитивных технологий // Образовательные технологии. 2014. №1. с. 127-143.
4. Акарачкин С.А., Ермаков Д.В. Методы изготовления прототипа и деталей агрегатов различных промышленности с помощью аддитивных технологий // Вестник СибГАУ. Том 18. 2017. № 1. с. 10-14.
5. Шайтор Н.М., Афонин А.А., Рясков Ю.И. Электромеханическая система аксиально-радиальной конфигурации // Патент Украины 49630А, МКИ 7 H02K19/18, H02K19/20, H02K19/10. Оpubл. 16.09.2002, – Бюл. №9. – С. 1– 6.
6. Рясков Ю.И., Шайтор Н.М. Индукторные машины аксиально-радиальной конфигурации: монография [Электронный ресурс] - Севастополь: СевГУ, 2018. - 137 с. — Режим доступа: <http://lib.sevsu.ru:8080/xmlui/handle/123456789/8477>.
7. Шайтор Н.М., Рясков Ю.И., Шевцов С.И. Трифазный двигун аксіально-радіальної конфігурації// Пат. 69069А Україна, МКИ 7 H02K1/06, H02K3/00 Оpubл. 16.08.2004, Бюл. №8. – 6 с.

APPLICATION OF ADDITIVE TECHNOLOGIES FOR DESIGN INDUCTOR GENERATOR OF NEW TYPE

Kochetov I.A., Shaytor N.M.
FAEI HE «Sevastopol State University», 33 Universitetskaya st.,
Sevastopol, 299053, Russia.. *Севастополь, 299053, Россия*
kochetov.vano@mail.ru, ²Shaytor1950@mail.ru

Abstract. The article examines the possibility and feasibility of using additive technologies in the execution of a new type of inductor generator model. For the production of such generators, in the manufacture of a number of labor-intensive products of complex shapes, FDM 3D printer technology will be required, as well as the use of ABS plastic, which entails a significant improvement in the mass indicators per unit of power. The cost of production of the generator can be significantly reduced by repeatedly reducing the metal content and simplifying the Assembly. At the same time, the design is simplified, and the reliability and maintainability of the generator are increased.

Keywords: the words on which it is possible to find article at search and to define subject area of the text.

МНОГОСЛОЙНЫЕ МИШЕНИ УСКОРИТЕЛЬНЫХ ТРУБОК ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ГЕНЕРАТОРА НЕЙТРОНОВ

Плешакова Р.П., Школьников Э.Я.
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409 Каширское ш., 31, Россия, Москва,
e-mail: eyshkolnikov@mephi.ru

Аннотация. Работа посвящена изучению возможности создания ускорительных трубок для генератора нейтронов с более высокими потоками нейтронов, что требует разработки мишени, которая позволит отвести выделяющееся тепло во время рабочего импульса. Для этого предлагается между основной подложкой мишени и тонкой пленкой щелочноземельного металла ввести дополнительно промежуточную подложку, изготовленную из синтетического алмаза. Один из предложенных вариантов технологии изготовления такой мишени был реализован.

Ключевые слова: ускорительные нейтронные трубки, нейтронно-образующие мишени на основе синтетического алмаза.

Со времени создания первых малогабаритных запаянных ускорительных трубок (УТ), предназначенных для импульсных генераторов нейтронов (ИГН), технология изготовления нейтронно-образующих мишеней (М) не претерпела значительных изменений. Являясь главным элементом УТ, мишень изначально должна была быть качественной и высокотехнологичной. Иначе, в принципе невозможна была бы работа как УТ, так и ИГН. Первоначально способ изготовления мишени нейтронной трубки заключался в том, что на вакуумно-чистый молибденовый диск, находящийся при температуре 20-50 °С, напыляют титановую пленку методом термического испарения в вакууме. После этого, напылённый диск извлекают из установки напыления и насыщают тритием в специальной установке, причем напылять на диск можно тонкий (1-2 мкм) слой титана или другого щелочноземельного металла, хорошо поглощающего изотопы водорода (дейтерий или тритий), а в качестве металлической основы мишени могут быть использованы и другие металлы и сплавы, не проникаемые по отношению к водороду [1]. Технология изготовления таких мишеней широко известна и опубликована в многочисленных трудах [2,3]. Мишени, изготовленные таким способом, имеют существенный недостаток. После термической обработки при температуре (290-350) °С в течение нескольких часов на вакуумном посту мишени (насыщенные, как правило, до атомного отношения трития к титану $\mu=1,6$, теряют ~30% поглощенного трития. Такие потери приводят к снижению нейтронного выхода из-за уменьшения концентрации трития в мишени. При заданной температуре мишень может быть насыщена только до определенного стехиометрического соотношения, поэтому в процессе работы УТ мишень начинает обедняться Т, а концентрация дейтерия в ней возрастает. Нежелательный эффект обеднения тритием можно уменьшить при переходе на смешанные пучки ускоряемых ионов. Зато начальный поток нейтронов будет примерно в два раза меньше, чем в первом случае [4]. В работе [5] для повышения термостойкости мишени во время термической обработки на вакуумном посту предложен способ изготовления мишени, согласно которому напыление титана на металлическую основу (подложку мишени) проводят при температуре 500-650 °С методом термического испарения в вакууме (~ 2.10⁻⁶ мм рт. ст.). При этом на поверхности мишени создаются прочные окислы титана. После насыщения они были проверены экспериментально на термостойкость путем прогрева в вакууме при температуре 360 и 440 °С. Результаты испытаний таких мишеней в УТ показали их преимущество. Нейтронный выход, хоть и снижался, но в меньшей степени.

Ряд задач в областях медико-биологических исследований, внедрения систем неразрушающего контроля, автоматизации процессов производства и т.д. требуют все более мощных приборов, генерирующих потоки быстрых нейтронов с большим сроком службы, повышенной надежности и технологичных в изготовлении. В импульсных генераторах нейтронов для получения потоков нейтронов большей интенсивности и стабильности основные трудности тесно связаны с разработкой УТ, в которой источник ионов (ИИ) позволил бы получить настолько большой ток дейтронов, ускоряемых к мишени, который необходим для получения заданного потока нейтронов. Повышение эмиссионной способ 1,5-1,7ности ИИ потребовало принципиально нового технического решения – применения лазера для образования дейтерий-содержащей плазмы. Такая УТ с лазерным источником ионов, названная ЛНТ, была разработана и экспериментально исследована [6]. При столь больших нагрузках возникла проблема отвода тепла от мишени во избежание её перегрева. Один из путей - увеличение активной поверхности мишени, что и определило её конструкцию. Нейтронно-образующая мишень состоит из цилиндрической и торцевой частей, на внутреннюю поверхность которых нанесен слой титана толщиной 0,8-1,0 мкм, насыщенный до атомного отношения 1,5-1,7. Были разработаны еще 2 варианта ЛНТ и соответственно 2 вида мишеней. В одной из конструкций трубки мишень и антидинаatronная сетка были сделаны в виде полусферы [7]. Авторами было предложено для увеличения срока службы генератора установить дополнительный дейтерий-содержащий электрод, изолированный от лазерной мишени. Технологично было бы сделать мишени обеих конструкций частью корпуса, но реализовать эту идею на первоначальном этапе не удалось, поэтому мишени были сделаны “накладными”, т.е. на подложку монтировалась готовая мишень, состоящая из 6 пластин и кольца в первом случае и сегментов сферы - во втором. Такая конструкция позволила применить обычную технологию напыления и насыщения мишени, что на первом этапе облегчило

изготовление макетных образцов ЛНТ. Впоследствии были предложены более совершенные технологии изготовления мишеней с помощью лазера. Например, в [8] технология изготовления мишени предполагает вместо совмещения процессов напыления мишени лазером и ее насыщения не совмещать, а проводить раздельно в определенной последовательности. Результаты испытаний ЛНТ, приведенные в работе [9], показали не только их работоспособность, но и увеличение технических параметров. Трубка с такой мишенью была способна генерировать потоки нейтронов до $\sim 5 \times 10^9$ нейтр./с при значении энергии лазерного импульса на уровне 10^{-2} Дж и частоте 12,5 Гц, но могла работать и с частотой повторения импульсов вплоть до 50 Гц, что оправдывает усложнение технологии. В третьем варианте ЛНТ мишень имела сферическую форму, что делало технологию изготовления ещё сложнее. Она не нашла применения, поэтому на ней мы не будем останавливаться. Таким образом, благодаря увеличению площади мишени, применению новых технологий и облегчению теплового режима увеличился не только поток нейтронов, но и долговечность трубки, т.к. замедлилось снижение потока, вызванное вытеснением трития из мишени и распылением её под действием интенсивной ионной бомбардировки.

Перейдем к более подробному рассмотрению технологии изготовления нейтронно-образующей мишени ЛНТ, которая, как уже указывалось выше, имеет сложную структуру и нетрадиционную форму. Первые мишени были разработаны для газонаполненных нейтронных трубок. Они состояли из плоской металлической подложки с достаточно хорошей адгезией к напыляемому на нее металлу и сорбирующими свойствами по отношению к изотопам водорода. В нашем случае традиционные способы напыления мишеней, например с помощью магнетрона или термического испарителя, не годятся из-за неравномерности полученного слоя и плохой адгезии. Кроме того, из-за слишком толстого слоя нанесенной металлической пленки при её насыщении изотопами водорода он будет, к тому же, осыпаться. Также для нас не годится технология изготовления мишени с подпиткой мишенного слоя тритием, как и охлаждение струей газа или проточной водой и радиаторами сложной формы и больших размеров. Плазменные технологии с использованием вакуумно-дугового источника плазмы требуют создания специализированного сложного технологического оборудования [10], что создает дополнительные проблемы. Естественно, что мишень в УТ должна быть смонтирована на дополнительную подложку с очень хорошей теплопроводностью, что и было сделано авторами работы [11], в которой описана мощная запаянная трубка нейтронов, смонтированная на медную подложку, покрытую “толстым” слоем (10-80 μm) титана или скандия. Полученные результаты испытаний показали очень неплохой поток нейтронов ($\sim 10^9$ нейтр./с) при диаметре трубки 5 см. Однако, она имела недостаточно высокий срок службы особенно при повышении частоты повторения импульсов. Причина все та же – насыщенный слой (тритид титана) не может за время короткого импульса длительностью $\approx 1,0\text{--}2,0$ мкс отвести тепло. Происходит перегрев мишени, особенно ее центральной части, вследствие чего радионуклиды водорода диффундируют в объем трубки и в глубь мишени от поверхности, что вызывает уменьшение концентрации трития на рабочей поверхности, особенно в центральной ее части. Таким образом, скорость отвода тепла от центральной части мишени при использовании медной подложки недостаточна, и нейтронная трубка имеет те же недостатки, что и предыдущая. В этом плане очень интересна работа [12], в которой изложены результаты исследований по формированию пленок поликластерного алмаза на Ir подложках. Перспективность использования поликластерных алмазных пленок в мишенях УТ ИГН связана с тем, что, как известно, алмаз среди материалов имеет не только максимальную твердость, но и теплопроводность (теплопроводность алмаза ≈ 1500 Вт/см², т.е. $\sim$ в 2 раза больше, чем, например, бериллиевой керамики). Эти свойства как раз можно получить у данных алмазных пленок, которые формируются на подложках из химически инертных материалов, например, иридия. Методом СВЧ-разряда на подложке-держателе при температуре на ней ~ 1175 К были получены пленки алмаза, которые в перспективе можно использовать при изготовлении мишенных узлов УТ, что обеспечит ее работу с очень большими токами в импульсе и, соответственно, с большими тепловыми нагрузками на 1 см² активной поверхности мишени. В результате можно будет повысить мощность нейтронного выхода. Для этого на базовую подложку из металла с высокой теплопроводностью нанести слой поликластерного алмаза. В работе [13] предлагается решение задачи быстрого снятия тепловой нагрузки с активной поверхности мишени, особенно центральной ее части, на всю поверхность подложки и, тем самым, на увеличение срока службы НТ путем изменения конструкции мишенного узла – ввести дополнительную промежуточную подложку на основе синтетического алмаза. Это достигается тем, что в мишенный узел введена дополнительная промежуточная подложка на основе алмаза, на которую нанесена пленка щелочноземельного металла, насыщенного радионуклидами водорода, при этом дополнительная промежуточная подложка мишени выполнена или в виде выращенной на основной подложке алмазоподобной пленки, или в виде матрицы с микропирамидами выращенного алмаза высотой ≈ 100 нм, или в виде массивов кристаллов синтетического алмаза с размером грани 0,4-0,8 мм, хаотически расположенных на основной подложке в количестве $\approx 300\text{--}400$ шт/см² активной поверхности мишени.

На рисунке 1 схематически изображена конструкция НТ с дополнительной промежуточной подложкой в мишенном узле на основе синтетического алмаза: алмазоподобной пленки, матрицы в виде микропиримид или массивов кристаллов синтетического алмаза, где 1 - вакуумно-герметичная оболочка, 2 - источник ионов (ИИ), 3 - ионно-оптическая система электродов (ИОС.), 4 – мишень, 5 - дополнительная промежуточная подложка, 6 - основная подложка, 7 - медный радиатор.

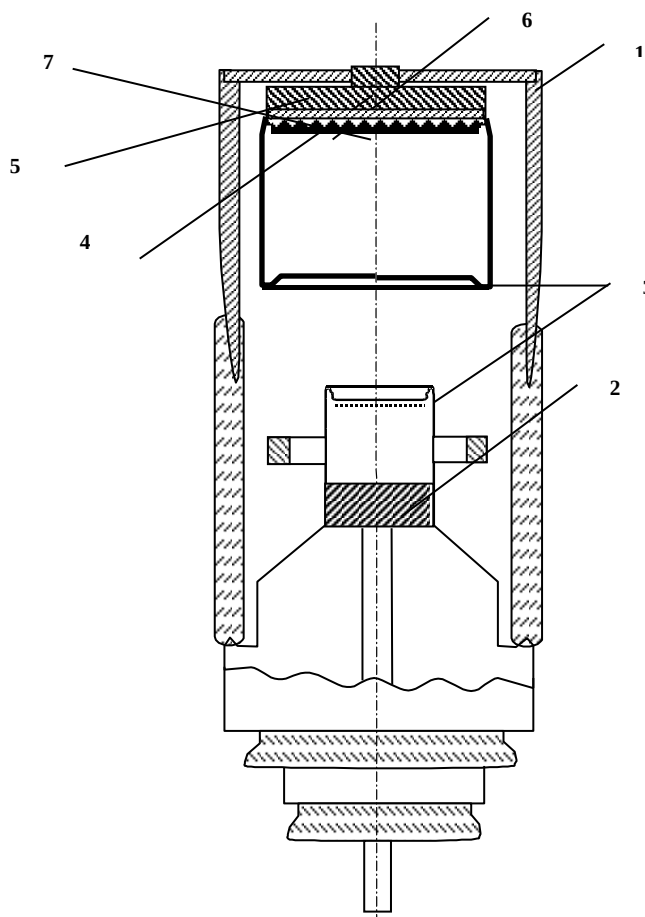


Рисунок 1 – Схематический разрез УТ с мишенью на основе СА: 1-корпус; 2- плазмообразующая мишень; 3 - ИОС; 4- нейтронно-образующая мишень; 5- промежуточная подложка, 6- медный радиатор; 7- основная подложка

Таким образом, введение дополнительной подложки из синтетического алмаза позволяет быстро и эффективно отвести тепло от центральной части мишени на всю поверхность основной подложки и далее на медный радиатор, который постепенно отдает тепло окружающей среде. Последний вариант, когда дополнительная промежуточная подложка мишени выполнена в виде массивов кристаллов синтетического алмаза с размером грани 0,4-0,8 мм, хаотически расположенных на подложке в количестве $\approx 300-400$ шт/см² активной поверхности мишени. Таким образом, был опробован вплоть до технологического процесса монтажа изготовленной мишени по данному способу в УТ.

В перспективе планируется продолжить данное направление при поддержке.

Литература:

1. Стрижак В.Н., Степаненко В.А., Применко Г.И. Вопросы физики быстрых нейтронов. Киев. 1972, стр.62.
2. Shope L.A., Berg R.S., O'Neal M.L., Barnaby B.E. The Operation and Life of the Zetatron Neutron Tube in Borehole Logging Application. - *Int. Journ. Appl. Radiat. Isotopes*, v.34, N 1, 1983, p. 269.
3. Цыбин А.С., Шиканов А.Е. Генерация нейтронов в малогабаритных запаянных ускорительных трубках. *Известия ВУЗов. Физика*. 1985. т.28, № 8, с. 3-31.
4. Kim J. Neutron sources using D-T mixed beams driven into solid target. *Nucl. Instrum. and Meth.* 1977, V. 145.
5. Анненков В.Н., Монастырев Ю.А., Холодилов И.Г. Способ изготовления мишени нейтронной трубки. Пат. № 2222064 С1 G 21G 4/02, H05H6/00, оп. 2004.
6. Войтенко В.А., Гулько В.М., Плешакова Р.П. и др. Ускорительная нейтронная трубка с лазерным источником ЛНТ-2М. *Приборы и техника эксперимента*. 1988, с. 34-35.
7. Плешакова Р.П., Рябов Е.В., Цыбин А.С., Шиканов А.Е. Лазерный генератор нейтронов. Пат. РФ № 814257 H05H 5/00. 1983, Бюл. № 20.
8. Гулько В.М., Плешакова Р.П., Шиканов А.Е. и др. Способ изготовления лазерной нейтронной трубки. Пат. РФ № 942566 H05H 5/02. 1982.

9. Плешакова Р.П., Цыбин А.С., Шиканов А.Е. Генерация нейтронов в отпаянных трубках прямого ускорения с лазерно-плазменным анодом. *Известия ВУЗов, Физика*. 1981, № 11, с. 6-10.
10. Буров И.В., Лисенков А.А. и др. Вакуумно—плазменные покрытия для сеток мощных генераторных ламп с вольфрамовым торированно-карбидированным катодом. *Вакуумная техника и технология*. 2000. Т.10. № 2, с. 67-71.
11. Verbeke J.M., Leung K.N., Vujic J. Development of a sealed-accelerator-tube neutron generator. *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, v.53, P. 801-809.
12. Беянин А.Ф., Самойлович М.И и др. Формирование пленок поликластерного алмаза на Ir подложках. *Материалы 14 НТ конференции с участием зарубежных специалистов "Вакуумная наука и техника"*. 2007, с. 160-164.
13. Плешакова Р.П., Бессарабский Ю.Г., Пресняков Ю.К. Вакуумная нейтронная трубка. Пат. РФ, № 2228554, 7 G21G 4/02. 2002. Бюл. № 13.

MULTI-LAYER TARGETS OF ACCELERATOR TUBES FOR PULSED NEUTRON GENERATOR

Pleshakova R. P., Shkolnikov E. Ya.
National Research Nuclear University «MEPhI»
115409 Kashirskoe sh., 31, Moscow, Russia
e-mail: eyshkolnikov@mephi.ru

Abstract. The work is devoted to the study of the possibility of creating accelerator tubes for a neutron generator with higher neutron fluxes, which requires the development of a target that will allow to divert the heat generated during the working pulse. To do this, it is proposed to introduce an additional intermediate substrate made of synthetic diamond between the main sub-strate of the target and a thin film of alkaline earth metal. One of the proposed options for manufacturing such a target was implemented.

Key words: accelerating neutron tubes, synthetic diamonds-based neutron-forming targets

АНИЗОТРОПИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ ПОСЛОЙНОМ ЛАЗЕРНОМ СИНТЕЗЕ ИЗДЕЛИЙ

Чуканов А.Н.

ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет
им. Л.Н. Толстого»

300026. Россия, г. Тула, пр-т Ленина, д.125

e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Аннотация. Представлены результаты исследования зависимостей характеристик физико-механических свойств изделий из порошковой стали системы $Fe-Cr-Ni-Mo$, изготовленных по аддитивной технологии послойного лазерного синтеза (SLM), от направления лазерного сканирования. Выявлена анизотропия деформации, характеристик прочности (растяжение, сжатие), упругости (статических и динамических модулей упругости первого и второго рода). Предложен механизм формирования выявленной анизотропии.

Ключевые слова: порошковая сталь системы $Fe-Cr-Ni-Mo$, аддитивные технологии, направление лазерного сканирования, образцы, физико-механические свойства, анизотропия.

Одними из наиболее распространенных серийных хорошо зарекомендовавших себя нержавеющих и жаропрочных сталей системы $Fe-Cr-Ni-Mo$, являются стали типа AISI316L. Они широко применяются в двигателестроении, авиакосмической и атомной промышленности. Благодаря высокой стабильности механических свойств в различных коррозионных средах и при повышенных температурах эти сплавы с успехом используют для изготовления деталей газовых турбин, реактивных двигателей, ядерных реакторов, сосудов высокого давления [1,2].

Современными инновационными технологиями производства сложнопрофильных изделий из порошковых композиций системы $Fe-Cr-Ni-Mo$ (316L) являются аддитивные технологии (АТ) послойного лазерного синтеза (ПЛС).

Для гарантированной стабильности эксплуатационных свойств указанных изделий требуется прогнозировать наличие и эволюции в них анизотропии напряжений и деформаций. Одним из активно развивающихся направлений такого прогнозирования является оценка напряженно-деформированного состояния объектов (НДС) расчетными методами, базирующимися на различных вариациях метода конечных элементов (МКЭ). Однако для обоснованного использования МКЭ необходимо иметь полученные на практике сведения реальных, а не справочных значений характеристик физико-механических свойств и их анизотропии в изделиях АТ.

Сделать это позволяет непосредственный контроль указанных характеристик в ходе испытаний образцов, выращенных по различным заранее оговоренным стратегиям (направлениям) лазерного сканирования. Изучение механизмов анизотропии характеристик физико-механических свойств изделий АТ позволит на базе управляемой стратегии 3d-печати создавать объекты со стабильным комплексом требуемых свойств [3-6].

Цель работы – контроль наличия анизотропии характеристик физико-механических свойств в изделиях, полученных методом ПЛС и обоснование механизма её природы.

Материал и методики исследования

Материалами исследования являлись порошковая сталь системы $Fe-Cr-Ni-Mo$ (AISI316L). Размер частиц порошка был - 20-40 мкм. Распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора «Analysette22» NanoTec по ГОСТ Р 8.777-2011. Размерный анализ показал, что средний диаметр частиц составляет порядка 35 мкм, сферичность порошка достигала 60 %. Наличие частиц данного размера является оптимальным для процесса селективного лазерного плавления с толщиной слоя в 50 мкм.

Изописанных порошков методом ПЛС (SLM) на установке SLM280 2.0HL фирмы SLM Solutions были изготовлены образцы для различных видов испытаний. В целях исследования при 3d-печати были изготовлены серии образцов двух типов. В вертикальном и горизонтальном направлении относительно плоскости платформы установки.

Анизотропию комплекса физико-механических свойств образцов обоих типов оценивали по результатам испытаний на растяжение (ГОСТ 1497-84, образцы типов II и III), сжатие (осадку) (ГОСТ 14019-2003, тип II), измерений плотности, ТКЛР (ГОСТ Р 54253-2010), температурных спектров динамических модулей упругости (G , E) и внутреннего трения (крутильные и изгибные колебания (ГОСТ 25156-82), МИ-1699-87) [7-9]). Для испытаний использовали универсальные машины Instron 5882 и P5-ПК с постоянной скоростью захватов на воздухе при комнатной температуре. Структурные исследования проводили на оптическом микроскопе Meiji MT8100, растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6390, инвертированном микроскопе Altam MET-1C.

Результаты экспериментов

Параметры, задающие внутреннюю структуру изделия аддитивного производства (стратегию печати образцов). 1. Фракционный состав 10-45 мкм. 2. Начальная температура порошка и среды: 20 °С, температура опорной платформы построения: 190 °С. 3. Защитная среда - азот. 4. Расход рабочего газа при продувке - 16 л/мин.; в процессе сплавления - 82 л/мин. 5. Концентрация O_2 в рабочей камере в процессе сплавления – 0,18 %. 6. 7. Толщина слоя порошка, насыпаемого на каждом шаге – в среднем (30 – 50) мкм. 8.

Время насыпания и разравнивания слоя порошка от 15 до 40 сек. 9. Тип и характеристики лазера – оптоволоконный лазер мощностью 100–400 Вт, с длиной волны $\lambda \sim 1,07$ мкм., размером пятна – (40–83) мкм. 10. Частота (скважность) ~ 100 Гц. Ток $\sim 11,4$ мА. Напряжение ~ 100 кВ. 11. Время воздействия лазера $\sim (5 - 40)$ мс. 12. Максимальная скорость формирования слоя – 27 см³/час. 13. Траектория лазера во времени – скорость позиционирования до 20 м/с, скорость обработки (сканирования) от 0,020 м/с до 6,0 м/с. Средняя скорость $\sim (650...750)$ мм/с. 14. Для снятия термических напряжений и предотвращения коробления изделий проводили отжиг при температуре 550 °С, 3 ч. На воздухе с последующим охлаждением с печью.

Особенности 3d-печати образцов для испытаний.

В целях исследования влияния анизотропии при 3d-печати образцов для каждого вида испытаний были изготовлены партии образцов двух типов: 1) в вертикальной (индекс «в»); и 2) горизонтальной (индекс «г») ориентации. Схемы выращивания образцов приведены на рисунке 1. Желтым и красным цветом обозначена опорная конструкция.

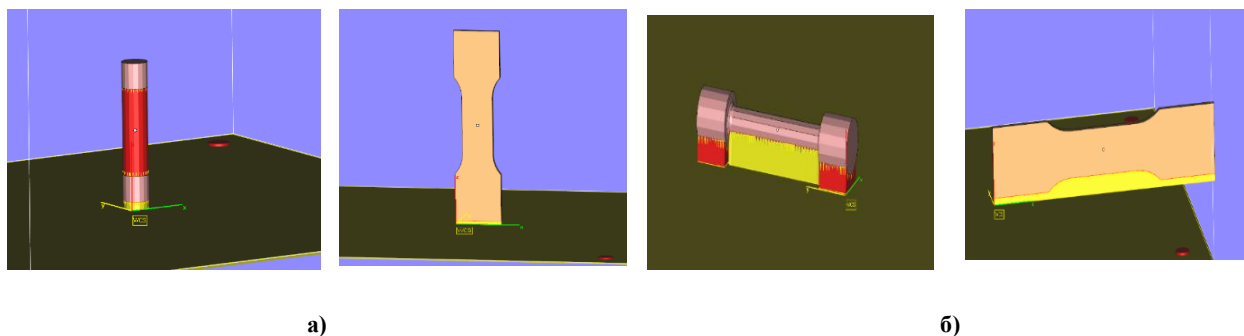


Рисунок 1 – Вертикальное (а) и горизонтальное (б) расположение образцов для испытаний на растяжение на платформе (схема). (Желтым и красным цветом обозначена опорная конструкция)

Микроструктура поперечной и боковой поверхностей образцов стали 316L



Рисунок 2 - Поперечное сечение с цепочкой пор у цилиндрической поверхности (сталь 316L, нетравлен), x50

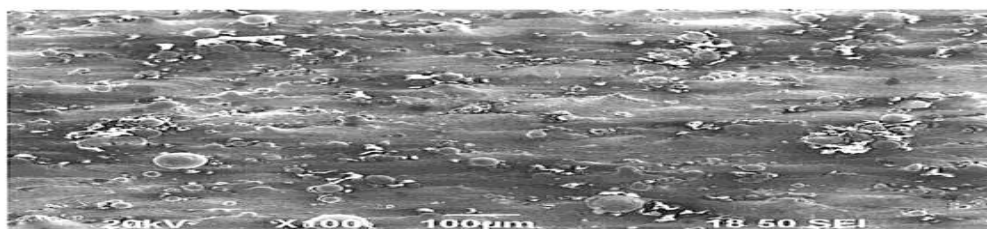


Рисунок 3 -Боковая поверхность; окислы ((сталь 316L, x100 РЭМ

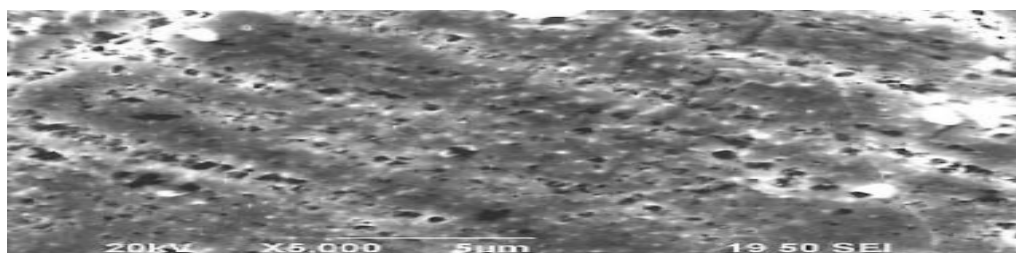


Рисунок 4 -Ванны расплава и ячейки в образце; поперечное сечение (сталь 316L), x100 РЭМ

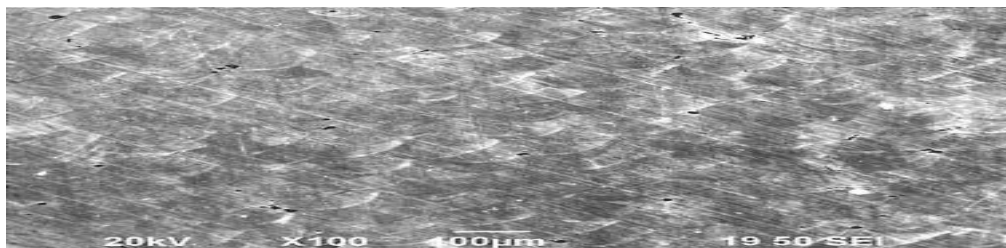


Рисунок 5 - Структура ячеек в поперечном сечении (сталь 316L), x5000 РЭМ

Результаты механических испытаний на растяжение и сжатие

Испытания были проведены на универсальных испытательных машинах P5-ПК и Instron 5982 при комнатной температуре с записью диаграмм деформации и определением стандартных характеристик прочности (пределы прочности и текучести), пластичности (относительное удлинение, сужение) и упругостимодуль нормальной упругости, предел пропорциональности) (рисунок 6). Результаты испытаний приведены в таблицах 1 и 2.

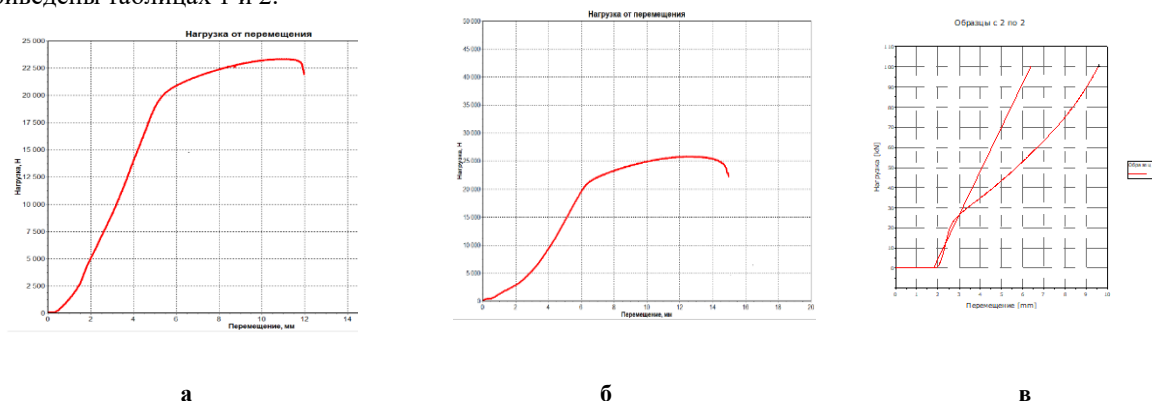


Рисунок 6 - Машинные кривые растяжения 1Г (а), 1В (б) и сжатия 3В (в) цилиндрических образцов

Таблица 1 – Результаты испытаний цилиндрических образцов на растяжение (сталь 316L)

Метка	d_0 , mm	l_0 , mm	F_0 , mm ²	l_k , mm	d_k , mm	F_k , mm ²	$P_{0,2}$, N	$\sigma_{0,2}$, MPa	P_{max} , N	σ_B , MPa	δ , %
1Г(2)	6,51	33,3	33,29	44,00	5,71	25,6	23268,1	698,7	29011	571,1	20,10
1Г (1)	6,63	32,0	34,52	40,4	6,10	29,2	21470,6	671,0	25806	747,6	26,30
1В (2)	6,55	33,6	33,70	36,65	6,35	31,7	18235,3	541,1	21581	640,4	9,10
1В(1)	6,55	33,3	33,70	44,00	6,0	28,3	19650	583,1	23353	693,0	16,10

Таблица 2 – Результаты испытаний цилиндрических образцов на сжатие (сталь 316L)

Метка	E , MPa	$P_{0,2}$, kN	P_{max} , kN	σ_{max} , MPa
1Г(2)	7 781,61	22,60	99,42	2 987,08
1В(1)	8 000,90	23,61	100,78	3 037,0
1Г (1)	7 652,71	21,87	99,65	2966,66
1В (2)	8 123,53	24,13	101,74	3001,18

Таблица 3 – Результаты испытаний на растяжение плоских образцов

№	Метка образца	t , mm	h , mm	F_0 , mm ²	E , GPa	$P_{0,2}$, N	$\sigma_{0,2}$, MPa	P_{max} , N	σ_B , MPa	δ , %
1	2Г (2)	3,57	20,57	73,43	11,73	45 669,5	621,95	56 643,69	771,40	31,00
2	2В (2)	3,50	20,55	71,93	14,52	41379,3	575,27	48 656,40	676,44	16,00

Анализ экспериментальных результатов. Прочность (условные пределы текучести и пределы прочности) при сжатии (осадке) выше у горизонтально выращенных образцов. Эти характеристики находятся в

диапазонах: $\sigma_{0,2}=541-622$ МПа; $\sigma_b=690-747$ МПа. Прочность при растяжении цилиндрических образцов при растяжении определили в диапазонах: $\sigma_{0,2}=398-622$ МПа; $\sigma_b=571-693$ МПа. Прочность при растяжении плоских образцов имела значения $\sigma_{0,2}=575-623$ МПа; $\sigma_b=676-771$ МПа. Пластичность при растяжении (относительное удлинение) цилиндрических образцов находилась в диапазоне 25 – 32%. Относительное удлинение плоских образцов при растяжении фиксировали в диапазоне 16 – 31 %. Выявлена сильная анизотропия прочности и пластичности вертикально и горизонтально выращенных образцов. Прочность и пластичность горизонтально выращенных образцов выше аналогичных характеристик у образцов вертикально выращенных. Прочность и пластичность выше при направлении действующего усилия вдоль последовательно наплавленных слоёв металла [4-6].

Расчёт коэффициента анизотропии деформации. По результатам механических испытаний на растяжение плоских образцов, выращенных вертикально и горизонтально провели оценку коэффициентов анизотропии деформации ($k_{\text{аниз}}$) образцов в их поперечном сечении.

Параметры и коэффициенты анизотропии деформации рассчитывали по формулам (1-3):

$$\varepsilon_b = (b_0 - b_k)/b_0 \quad (1)$$

$$\varepsilon_t = (t_0 - t_k)/t_0 \quad (2)$$

$$k_{\text{аниз.}} = \varepsilon_b/\varepsilon_t \quad (3)$$

где t_0 – начальная толщина плоского образца, мм; b_0 – начальная ширина образца, мм; F_0 – начальная площадь поперечного сечения, мм²; t_k – конечная толщина плоского образца, мм b_k – конечная ширина образца, мм; ε_b – относительная деформация образца по толщине, отн. ед.; ε_t – относительная деформация образца по ширине, отн. ед.; $k_{\text{аниз.}}$ – коэффициент анизотропии деформации образцов в их поперечном сечении.

Выявили наличие сильной анизотропии деформации в поперечном сечении вертикальных и горизонтальных образцов. Коэффициент анизотропии деформации образцов в их поперечном сечении $k_{\text{аниз.}}$ составил для образцов, выращенных вертикально $k_{\text{аниз.}} \sim 1,5 - 1,9$, а для образцов, выращенных горизонтально $k_{\text{аниз.}} \sim 0,7 - 1,2$, что почти вдвое меньше.

Результаты измерений характеристик физических свойств. Анализировали статические и динамические модули упругости первого (E), второго рода (G), коэффициент Пуассона (μ), температурный коэффициент термического расширения (ТКЛР) и плотность изделий, полученных по SLM технологии.

Характеристики упругости. Для получения объективной информации о модулях упругости и коэффициенте Пуассона были проведены их измерения как при квазистатическом нагружении (универсальные машины Instron 5882 и P5-ПК), так и при циклическом нагружении в инфразвуковом ($f \sim 2-4$ Гц) и среднечастотном ($f \sim 1000$ Гц) диапазонах при крутильных и изгибных свободно затухающих колебаниях, соответственно [7-9]. Статический модуль Юнга при сжатии (осадке) вертикально выращенных цилиндрических образцов (7781 МПа) незначительно меньше модуля образцов, выращенных горизонтально (8120 МПа).

Результаты измерений динамических модулей упругости. Модуль упругости первого рода (модуль Юнга - E), определенный для условий свободно затухающих изгибных колебаний, фиксировали в диапазоне 188,0 – 178,5 ГПа. Интервал значений модуля упругости, определенный в экспериментах, близок к значениям справочных данных модуля упругости для литых и кованных образцов из стали AISI 316L. Модуль упругости второго рода (модуль сдвига - G), определенный для условий свободно затухающих крутильных колебаний, фиксировали в диапазоне 72,0 - 39,3 ГПа. Температурные зависимости динамических модулей упругости первого и второго рода показали наличие зависимости величины модулей от температуры образцов. В измерениях в вакууме величина модуля упругости второго рода (сдвига) образцов в интервале температур 20 – 550 °C снижалась при нагреве от 72,0 - 46,0 ГПа до 39,0 ГПа.

При измерениях в вакууме величина модуля упругости первого рода (E) в интервале температур 20 – 550 °C снижалась при нагреве от 188,0 ГПа до 178,5 ГПа.

Значение коэффициента Пуассона для образцов стали 316L определяли по данным динамических модулей Юнга и сдвига. Его значение оказалось равным $\sim 0,255$.

Плотность образцов. Плотность образцов, определённая методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 20018-74, составила: - для горизонтально выращенных 7,78 - 7,80 г/см³, для вертикально выращенных - 7,75 - 7,83 г/см³. Теоретическая расчетная плотность стали 316L составила 7,91 г/см³. Плотность 3d-образцов составила 98,36 - 98,99% от теоретической.

Измерения температурного коэффициента линейного расширения. Измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) проводили на индикаторном dilatометре. По результатам измерения длины образца L в процессе его нагревания через каждые 5 град. Были получены dilatометрические кривые и методом графического дифференцирования определено значение истинного коэффициента термического расширения. Зафиксировали значение ТКЛР 3d-образцов стали 316L равное $\alpha_T = 17,3086 \cdot 10^{-6}$, К⁻¹. Оно близко к справочным значениям для литых и кованных образцов из стали AISI 316L, равным $\sim 16,00 \cdot 10^{-6}$, К⁻¹.

Сравнительный анализ результатов. Сопоставление полученных результатов показало, что горизонтально выращенные образцы при испытаниях на растяжение показывают более высокую плотность и прочностные свойства, наряду с меньшей пластичностью, по сравнению с полученными вертикально. Этот факт может быть объяснен наличием в структуре образцов ансамблей пориих ориентацией в микроструктуре относительно оси действия внешней силы. Дополнительное влияние оказывает морфология пор. Поры, имеющие большую площадь в плоскости перпендикулярной направлению выращивания (перпендикулярные действующей силе), оказывают пластифицирующее влияние на свойства образцов (рисунок - 9)[10].

Это подтвердили испытания образцов на ударный изгиб (ударную вязкость). Они показали, что горизонтально выращенные образцы имеют более низкие значения KCV в сравнении с вертикально выращенными. Данная характеристика отражает склонность материала к переходу в хрупкое состояние. Она демонстрирует способность материала сопротивляться разрушению, поглощая энергию удара. Значения ударной вязкости, как и характеристики механических свойств материалов зависят от наличия структурных дефектов таких как поры и трещины.

Выводы

1. Зафиксировали сильную анизотропию характеристик прочности и пластичности вертикально и горизонтально выращенных 3d-образцов стали 316L. Прочность и пластичность горизонтально выращенных образцов выше аналогичных характеристик у образцов, выращенных вертикально.

2. Характеристики прочности и пластичности выше в направлении действующего усилия вдоль последовательно наплавленных слоёв металла.

3. Статический модуль нормальной упругости при сжатии (осадке) вертикально выращенных цилиндрических образцов меньше модуля образцов, выращенных горизонтально. Динамические модули упругости первого и второго рода, определенные в условиях свободно затухающих крутильных и изгибных колебаний, значительно превышают значения модуля Юнга, полученные при статических испытаниях.

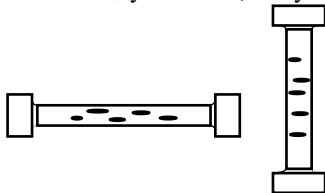


Рисунок - 7 Схема расположения пор в образцах для механических испытаний при горизонтальном и вертикальном выращивании

Заключение

Выявлена анизотропия характеристик физико-механических свойств 3d-изделий из стали 316L, полученных с применением различных стратегий СЛП. Полученные результаты позволяют разработать методику прогнозирования их коэффициентов анизотропии ($k_{аниз}$). Оптимальный выбор расположения изделия в ходе выращивания зависит от его назначения и условий эксплуатации. Для изделий с повышенными требованиями к пластичности в большей степени подходит стратегия печати с вертикальным размещением образцов, а горизонтальное размещение образцов максимально удовлетворяет требования по их прочности.

Высказана гипотеза о механизме формирования анизотропии физико-механических свойств 3d-образцов, ориентированных горизонтально и вертикально относительно плоскости платформы установки.

Литература:

1. ASM Metals HandBook V. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM International. 2002. 3470 p.
2. Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г., Осинцев О.Е. и др. *Машиностроение: Энциклопедия*. М.: Машиностроение, 2001. Т. II-3: Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / Под общ. ред. И.Н. Фридляндера. 880 с.
3. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Малий Д.В., Кутепов С.Н., Клементьев Д.С., Цой Е.В. Оценка свойств изделий аддитивного производства, полученных в рамках ФЦП по SLM-технологии // Матер. научн. конф. научно-пед. работников ТГПУ им. Л.Н. Толстого. «Университет XXI века: Научное измерение». Тула, ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2019. С. 15 - 30.
4. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Кубанова А.Н. Формирование ячеистых структур при последовательном лазерном синтезе // Сб. тез. V Межд. семинар «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий». Томск: Нац. Исслед. Томский политех. ун-т.- С. 94-95.
5. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Кукушкин А.В., Моденов А.Ю., Кубанова А.Н. Моделирование ячеистых структур 3d-изделий и прогнозирование средствами МКЭ // Сб. тез. V Межд. семинар «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий». Томск: Нац. Исслед. Томский политех. ун-т.- С. 96-98.
6. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Кукушкин А.В., Яковенко А.А., Кончакова И.С., Моденов М.Ю. Формирование ячеистых структур для моделирования и экспериментальной оценки свойств изделий аддитивного производства // Сб. тез. докл. XXV Уральской школы металловедов-термистов «Актуальные

проблемы физического металловедения сталей и сплавов» («Actual Problems of the Physical Metallurgy of Steels and Alloys»): Мин-во науки и высш. образования РФ. - Екатеринбург: Урал. ун-т, 2020.- С. 253-255.

7. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Яковенко А.А., Хонелидзе Д.М. Применение метода механической спектроскопии для изучения субструктурной деградации и начальных этапов разрушения сталей // *Сб. матер. «XVМеждунар. Конгресс сталеплавильщиков и производителей металла (ISCON-2018)», Москва-Тула, 2018. - С. 606-612.*

8. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Широкий И.Ф., Яковенко А.А., Леонтьев И.М. Ультразвуковая диагностика литых и порошковых сталей // *Сб. тр. IX Евраз. научно-практ. конф. «Прочность неоднородных структур»(ПРОСТ-2018).* Москва, НИТУ МИСиС, 2018. С. 151.

9. Чуканов А.Н., Гвоздев А.Е., Сергеев А.Н., Широкий И.Ф., Яковенко А.А., Леонтьев И.М. Аппаратно-программный комплекс ультразвуковой диагностики литых и порошковых сталей // *Сб. матер. Всеросс. конф. с межд. уч. «Актуальные проблемы метода акустической эмиссии» (АПМАЭ-2018).* Тольятти: ТГУ, 2018. -181 с.- С. 88.

10. Чуканов А.Н., Терешин В.А., Гвоздев А.Е., Кутепов С.Н., Сергеев А.Н., Агеев Е.В., Яковенко А.А. Морфология объёмных зон пластичности у газонаполненных пор в литых и порошковых сталях в условиях стресс-коррозии / А.Н. Чуканов, В.А. // *Известия Юго-Западного гос. ун-та.* - 2019; вып. 23(5). - С. 35-52.

ANISOTROPY OF DEFORMATION IN LAYER-BY-LAYER LASER SYNTHESIS OF PRODUCTS

Chukanov A.N.

FSBEI HE «Tolstoy Tula State Pedagogical University»

125 Lenin Ave., Tula, Russia. 300026, Tolstoy State Pedagogical University

e-mail: alexchukanov@yandex.ru

Abstract. The paper presents the results of a study of the dependence of the characteristics of physical and mechanical properties of Fe-Cr-Ni-Mo powder steel products manufactured using the additive technology of layer-by-layer laser synthesis (SLM) on the direction of laser scanning. Anisotropy of deformation, strength characteristics (tension, compression), elasticity (static and dynamic elastic modulus of the first and second kind) is revealed. The mechanism of formation of the revealed anisotropy is proposed.

Keywords: powder steel systems *Fe-Cr-Ni-Mo*, additive technologies, laser scanning direction, samples, physical and mechanical properties, anisotropy.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОСТРУКТУРНЫХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Шевченко А.А.¹, Долгий В.К.¹, Барайшук С.М.¹, Ульянова Т.М.², Кашаед Е.А.³

¹ Белорусский государственный аграрный технический университет

¹ пр-т Независимости, 99, к.1. 220023, г. Минск, Беларусь

² Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

² ул. Сурганова, 9/1, 220072, г. Минск, Беларусь,

³ Институт порошковой металлургии НАН Беларуси,

³ ул. Платонова, 41, 220060, г. Минск, Беларусь

e-mail: alexshev56@mail.ru

Аннотация. В работе исследовано влияние высокодисперсных наноструктурных модификаторов оксидов алюминия - магния, на процессы консолидации композиционной керамики из промышленных порошков оксида алюминия, термообработанной при температуре 1600-1700°C, изменения ее микроструктуры и физико-механических свойств. Установлено, что за счет процессов самодиффузии активных модификаторов происходит распределение их нанозерен по границам микрочастиц порошка оксида алюминия, а также заполнение порового пространства, что вызывает скольжение частиц при механических и тепловых нагрузках материала и переводит механизм хрупкого разрушения в псевдопластичный. Введенные наноструктурные модификаторы обеспечивают процесс образования пластинчатых зон в объеме материала, что также упрочняет его механические свойства. Разработаны составы композиционной керамики с повышенными физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: композиционная керамика, оксид алюминия, наноструктурные модификаторы Al_2O_3 - MgO , микроструктура, физико-механические свойства.

Введение

Оксид алюминия является одним из широко используемых керамических материалов. Керамика из оксида алюминия обладает высокой прочностью, которая сохраняется при высоких температурах, химической стойкостью, твердостью, большим электросопротивлением [1]. Изделия из него имеют промышленное применение во многих областях техники: резцы, используемые при больших скоростях резания, калибры, фильеры для протяжки стальной и цветной проволоки, стеклянных и синтетических нитей, детали высокотемпературных печей, подшипники печных конвейеров, детали насосов, свечи зажигания в двигателях внутреннего сгорания. Керамику с плотной структурой используют в качестве вакуумной, а пористую - как теплоизоляционный и фильтрующий материал. В корундовых тиглях проводят плавление различных металлов, оксидов, шлаков, применяют при легировании металлов методом сверхбыстрой закалки из расплава [2].

Однако термическая стойкость корунда невысокая, он обладает повышенной хрупкостью. Кроме того, при использовании промышленных порошков корунда и традиционных технологий изделия имеют крупнозернистую структуру с неравномерно распределенными по объему зёрнами, что ухудшает их эксплуатационные характеристики. Для создания более совершенной структуры и повышения механических характеристик материала используют два основных приема: введение в порошок различных упрочняющих добавок или применения новых, нередко сложных, технологий консолидации керамики. Так, например, исследователи в работах [3, 4] достигли повышения трещиностойкости материала за счет введения в него нанодисперсных частиц карбида кремния или добавкой 5 об. % вискерсов SiC , электроимпульсного плазменного спекания [5], а также комбинацией легирования и физического воздействия [6].

Следует учитывать, что введение углеродсодержащих компонентов в керамику ограничивают ее использование на воздухе при высоких температурах, поскольку может происходить окисление карбида кремния и выгорание углерода. В связи с чем, нами был использован прием введения в промышленный корундовый порошок добавок волокнистых наноструктурных порошков оксида алюминия, содержащего 0,5 мол. % оксида магния двух кристаллических структур: θ - и α - Al_2O_3 . Целью исследования было изучить влияние указанных добавок на микроструктуру композиционной корундовой керамики и ее физико-механические характеристики.

Объекты исследования и эксперимент

Для приготовления образцов использовали белый электрокорунд микрошлифпорошок зернистости М1 марки 25 А (ТУ 3988-005-00658716-2000), производства ОАО «РУСАЛ Бокситогорск». Размер зерен основной фракции микрошлифпорошка М1- 1 мкм и менее (50 %). Массовая доля α - Al_2O_3 – 99,0 %, SiO_2 – 0,54 %, Na_2O – 0,20 %. Модифицирующими компонентами были наноструктурные порошки Al_2O_3 , содержащие 0,5 мол. % MgO . Наноструктурные оксидные наполнители синтезировали по методике, разработанной в ИОНХ НАН Беларуси [7]. Волокнистые порошки представляли собой иглообразные частицы длиной 0,5-1,0 мкм с кристаллической структурой θ - Al_2O_3 , размер нанозерен оксидов составлял 10-15 нм. У порошков с кристаллической структурой α - Al_2O_3 размер частиц равнялся 45,0-50,0 нм. В зависимости от типа кристаллической структуры порошков их пористость изменялась от 85 до 55 %, а удельная поверхность от 200

до $40 \text{ м}^2/\text{г}$, размер пор составлял 5-10 нм. Синтезированные наполнители обладали высокой адсорбционной способностью и реакционной активностью.

Соотношение в смеси исходного порошка М1 и наполнителей изменялось от 99:1 до 80: 20 мас. %. Смеси порошков размалывались в планетарной мельнице (марки «Санд») в течение 30 минут. Затем их сушили, рассевали по фракциям и методом одноосного статического прессования формовали заготовки, которые отжигали по заданному режиму в диапазоне температур 1550 – 1700 °С. У полученных керамических образцов исследовали микроструктуру, а также определяли плотность, пористость, влагопоглощение, микротвердость, прочность при сжатии и изгибе. Исследования порошков и керамики проводили с помощью методов физико-химического анализа. Структуру образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (ДРОН 3) в *CuK α* монохроматизированном излучении, расчет размеров кристаллитов оксида алюминия различной структуры выполнялся по формуле Шеррера. Микроструктуру исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе "Mira" фирмы "Tescan" (Чехия) в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Погрешность определения геометрических размеров методом СЭМ составляла 5 %. Наноструктуру порошков изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JSM – 200А при ускоряющем напряжении 200 кВ с увеличением 100000 – 120000 крат).

Свойства волокнистых порошков: насыпную и пикнометрическую плотности определяли по ГОСТ 27801 – 93 и ГОСТ 24409 – 80, удельную поверхность по методу БЭТ (анализатор поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics, (США). Кажущуюся, пикнометрическую плотность и открытую пористость отожженных керамических образцов определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 24409-80, а микротвердость спеченной керамики определяли с помощью твердомера «Micromet» (Швейцария) при нагрузке 0,5 и 1,0 Н. По данным микротвердости рассчитывали критический коэффициент вязкости разрушения керамических композитов K_{IC} . Прочность при сжатии и изгибе выполняли на универсальной испытательной машине Instron 1195 и TiniusOlsen (Великобритания) при усилии нагружения 50 кГ, со скоростью 1 мм/мин, погрешность измерения составляла 1 %.

Обсуждение результатов

В процессе помола смеси промышленных и наноструктурных вискерсов происходило не только равномерное распределение микро- и наночастиц между макропорами и промежуткам микрочастиц и агломератов промышленного порошка М1, но и активирование поверхности его частиц. По сравнению с исходным корундовым порошком М1 удельная поверхность порошковых смесей с наноструктурными добавками после помола возрастала в 1,5 -2,5 раза.

При формовании из порошковых смесей получались компактные заготовки, а после спекания – плотный керамический материал. В процессе термообработки частицы порошка спекались, при этом усадка образцов из промышленного порошка М1 после их отжига при 1700 °С составляла 15,2 % по диаметру и 14,8 % - по высоте. При введении $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков усадка керамических образцов несколько увеличивалась с повышением содержания наполнителя от 15,5 до 17,1 % по диаметру и от 15,0 до 15,7 % - по высоте. В случае использования в качестве модификатора $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков усадка образцов практически не отличалась от данных при консолидации чистого порошка М1.

При помоле порошков и формовании заготовок кристаллическая структура исходного материала Al_2O_3 (М1) сохранялась, но после спекания при температурах 1600-1700 °С на дифрактограммах образцов, содержащих наноструктурные добавки, наблюдалась инверсия интегральных интенсивностей рефлексов кристаллической решетки корунда, что, возможно, обусловлено текстурированием керамического материала или искажением его кристаллической решетки Al_2O_3 (рисунок 1).

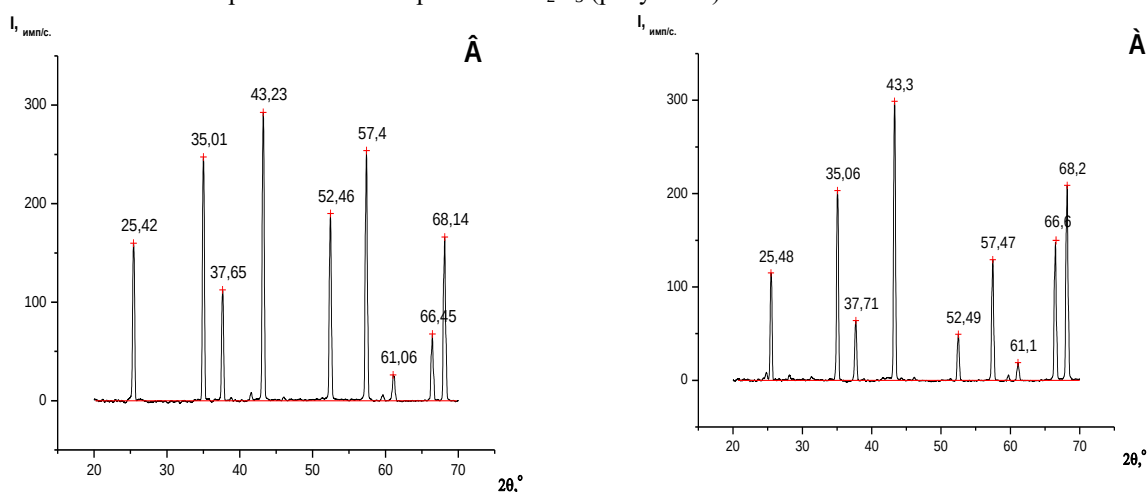


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов керамики после отжига при 1600 °С из смесей порошков: а - М1 с добавкой 15 % $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков и б - М1 с добавкой 15 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков; на рентгенограммах наблюдается инверсия интегральной интенсивности рефлексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при углах 2θ : 66,5 и 68,2° – а; 35,01 и 57,4° – б

Рентгеновские данные подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями сколов отожженных образцов. Микроструктура керамики из промышленного порошка представляла собой спаянные по границам крупные частицы пластинчато-осколочной формы с крупными порами. Образцы керамики с добавкой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков характеризовались образованием однонаправленных «колоний» правильных пластинок оксида алюминия. Активные наночастицы вызвали в керамическом материале процесс рекристаллизации $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и организовывали внутреннее упрочнение материала (рисунок 2).

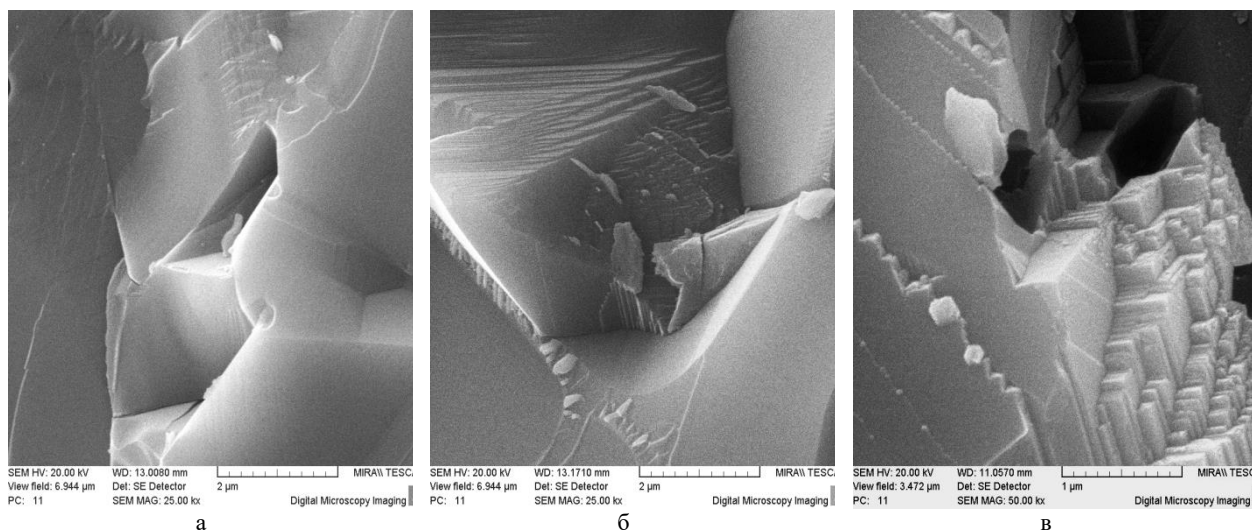


Рисунок 2 – Микроструктура спеченной керамики из порошков: а - М1, б - М1 с добавкой $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков, в - М1 с добавкой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков

Введенные наполнители оказывали влияние не только на микроструктуру, но и на физико-механические свойства. Причем, их влияние было различным: с увеличением содержания $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ прочностные характеристики имели параболическую зависимость, при добавке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – прямопропорциональную. Введение модификатора со структурой α -фазы повышало, как механические свойства, так и пластичность материала, сопротивление деформации возрастало от 7 % (М1) до 19 % (М1+10 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Эта закономерность сохранялась при введении активного наполнителя до 10 мас. %, повышение его содержания до 15 мас. % вызывало некоторое понижение прочности при сжатии, но увеличивало прочностные показатели при изгибе. Физико-механические свойства керамики из промышленного корунда М1 и композиционных порошков с наноструктурными наполнителями представлены в таблице 1. Введение наноструктурных наполнителей повышало пластичность и прочность материала при сжатии. Этот факт подтверждается деформационными кривыми при нагружении материала (рисунок 3). В целом, с повышением содержания активного наполнителя пластичность (коэффициент сопротивления деформации) возрастает: кривые 5, 7, 8. Однако, добавка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ волокнистых порошков выше 12-15 % вызывает увеличение пористости материала и в меньшей мере способствует его упрочнению.

Таблица 1 Физико-механические свойства керамических материалов

Состав материала	Кажущаяся плотность ρ , цилиндры, г/см ³	Открытая пористость П, %	Влагопоглощение W, %	Микротвердость, Нв, ГПа	Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, цилиндры, МПа	Кажущаяся плотность ρ , балки г/см ³	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, балки, МПа
М1	3,76	0,2	0,04	16,1	1003	4,02	169,3
М1 +1 % $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,75	0,2	0,04	16,0	771	3,75	193,1
М1 +5 % $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,69	0,4	0,11	16,1	1033	3,60	216,1
М1 +10 % $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,74	0,3	0,07	14,1	817	3,85	210,7
М1 +15 % $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,71	0,2	0,05	15,5	1005	3,72	203,5
М1 +1 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,78	0,35	0,09	17,1	992	3,70	176,4
М1 +5 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,85	0,2	0,05	16,8	1363	3,84	211,8
М1 +10 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,90	0,1	0,03	16,7	1462	3,74	219,6
М1 +15 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,80	0,3	0,08	16,4	1350	3,78	248,3

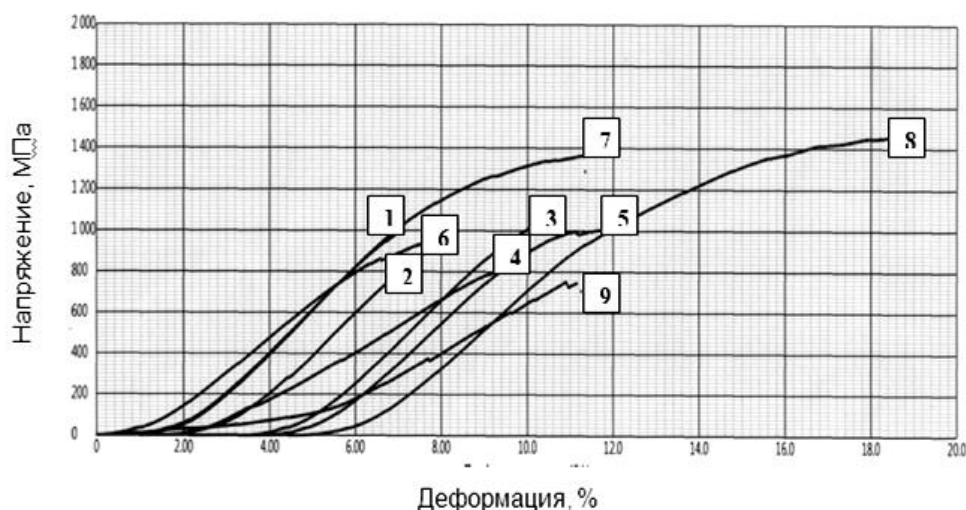


Рисунок 3 – Деформационные кривые при сжатии образцов керамики из порошка корунда с наноструктурными наполнителями: 1 - без наполнения; с добавкой θ - Al_2O_3 (мас. %): 1мас. % – 2; 5мас. % – 3; 10мас. % – 4; 15мас. % – 5 и с добавкой α - Al_2O_3 (мас. %): 1мас.% – 6; 5мас. % – 7; 10мас. % – 8; 15мас. % – 9

Таким образом, высокоактивные наноструктурные наполнители выполняют в композиционной керамике роль модификаторов микроструктуры материала и повышают их эксплуатационные характеристики. Полученные зависимости позволяют формировать структуру корундовой керамики, придавать материалу нужные свойства и прогнозировать технологию изготовления высокопрочного керамического материала.

Литература:

1. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 . Новые огнеупоры. 2019;(1):16-23.
2. Tashlykova-Bushkevich I.I., Gut'ko E.S., Shepelevich V.G., Baraishuk S.M. Structural and phase analysis of rapidly solidified Al-Fe alloys. *Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2008. – vol. 2, № 2. – pp. 310–316.
3. Morsi K., Keshavan H., Bal S. Hot pressing of graded ultrafine-grained alumina bioceramics. *Materials Science and Engineering*, 2004, vol. 386, is. 1-2, pp. 384-389.
4. Wu H., Roberts S., Derby B. Ductile deformation in alumina/silicon carbide nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1991, vol.99, pp. 974-982.
5. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Котков Д.Н., Писклов А.В. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений. *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского*, 2012, № 6, (1). с. 32-37.
6. Chakravarty D. Sundararajan G. Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark plasma sintered $\text{Al}_{12}\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiCN}$ nanocomposites // *Journal of the European Ceramic Society*, 2013. -vol. 33. - pp. 2597-2607.
7. Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Титова Л.В. Процессы формирования и твердофазного взаимодействия оксидов в наноструктурных волокнах и порошках. *Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах»*, Минск, 2011, с. 67-72.

INFLUENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF NANOSTRUCTURAL ADDITIVES ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMICS ON THE BASIS OF ALUMINIUM OXIDE

Shevchenok A.A.¹, Dolgiy V.K.¹, Barayshuk S.M.¹, Ulyanova T.M.², Kashaed E.A.³

¹ Belarusian State Agrarian Technical University,

¹ 99 Nezavisimosti Avenue. 220023, Minsk, Belarus

² Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

² 9/1 Surganov str., 220072 Minsk, Belarus,

³ Powder Metallurgy Institute of the National Academy of Sciences of Belarus

³ 41 Platonov str. 220060 Minsk, Belarus

email: alexshev56@mail.ru

Abstract. Influence of high-disperse nanostructured modifiers of alumina - magnesia on processes of consolidation of the composite ceramics of industrial alumina oxide powders annealed at the temperature 1600-1700°C, changes of its microstructure and physical-mechanical properties are investigated. It is

established, that due to processes of self-diffusion of active modifiers there is a distribution of their nanograins on borders of microparticles of alumina oxide powder. In addition, nanostructured modifiers fill a pore space that causes sliding of particles at mechanical and thermal loads of material and transfers the mechanism of fragile destruction to pseudo-plastic. The entered nanostructured modifiers promote process of lamellar zones formation in volume of material that also strengthens its mechanical properties. The correlation of composite ceramics structure and their physical-mechanical characteristics are developed.

Keywords: composite ceramics, aluminium oxide, nanostructured modifiers of alumina – magnesia, microstructure, physical-mechanical properties.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Федоров В.А., Менщикова Т.К., Мыслицкий О.Е., Бреховских М.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Россия

119991 Москва, Ленинский пр. 31

e-mail: fedorov@igic.ras.ru

Аннотация. Обобщены результаты исследований физико-химических основ процессов и технологий высокочистых мышьяка - и галлийсодержащих соединений из нетрадиционного сырья – отходов производства материалов полупроводниковой техники и цветной металлургии. Основное внимание уделено переработке продуктов детоксикации люизита в высокочистый мышьяк и его соединения, а также извлечению и очистке галлия из отходов полупроводникового производства. Представлены данные по применению высокочистых веществ в технологии соединений АШВ. Показана целесообразность производства высокочистого мышьяка и галлия из нетрадиционного сырья.

Ключевые слова: мышьяк, соединения, высоко чистые вещества, технологическая схема.

С целью создания базы для промышленного производства высокочистых мышьяксо-содержащих соединений предложены и реализованы оригинальные методы и комплексные экологически обоснованные технологические схемы получения мышьяка особой чистоты и его соединений (трихлорид и триалкоксид мышьяка, оксид мышьяка (III), арсин) из продуктов уничтожения химического оружия люизита, разработаны высокочувствительные методы их анализа.

Получены и сертифицированы экспериментальные партии мышьяка квалификации 6N и 7N, проведены их целевые испытания. Показано, что применение продуктов указанного качества обеспечивает выпуск в промышленном варианте полупроводниковых материалов (монокристаллы и эпитаксиальные структуры арсенида галлия и твердые растворы на его основе, включая устройства новой техники) с уникальными параметрами, идентичными с качеством материалов, полученных из наиболее чистого мышьяка, произведенного из традиционного сырья (мышьяковистых руд) ведущими зарубежными фирмами.

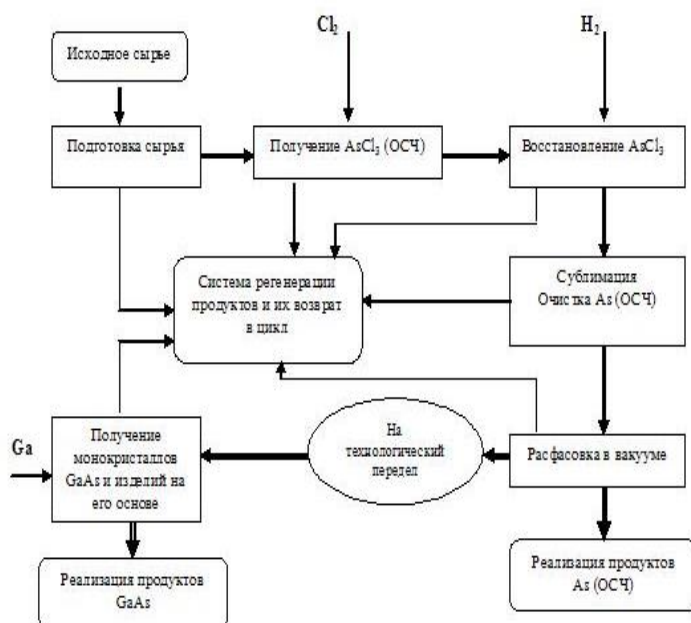


Рисунок 1 – Блок-схема получения особо чистого (ОСЧ) мышьяка и арсенида галлия

В настоящее время созданы научные и технологические условия на организацию крупномасштабного производства мышьяка высокой чистоты. На рис.1 приведена блок-схема получения особо чистого мышьяка и арсенида галлия. Технологическая схема представляет собой комбинацию процессов компактирования порошкообразного исходного технического мышьяка путем его сублимации, последующего низкотемпературного хлорирования, глубокой очистки трихлорида мышьяка двукратной ректификацией и финишной стадии – восстановления $AsCl_3$ особо чистым водородом с образованием продукта квалификации 6N.

Анализ экспериментальных данных по переработке мышьяксо-содержащего сырья позволяет сформулировать принципиальный подход к аппаратному оформлению процесса получения высокочистого мышьяка из продуктов детоксикации люизита.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований Президиума РАН № 15 «Фундаментальные основы и энергоэффективные, ресурсосберегающие, инновационные технологии переработки минерального сырья, утилизации промышленных и бытовых отходов».

Литература:

1. Федоров В.А., Чурбанов М.Ф. Получение высокочистого мышьяка// Коллектив авторов. М. Научный мир».2018. С. 560-592.
2. Демахин А.Г., Машенко С.В., Федоров В.А. Оптимизация экономических и экологических задач при переработке сырья, полученного из реакционных люизита, в оксид мышьяка марки «технический» //Изв. вузов. Химия и химтехнология. 2016. Т.59. Вып.11. С.117-123.
3. Федоров В.А., Потоколов Н.А., Менщикова Т.К., Бреховских М.Н. Гидридный метод получения высокочистого мышьяка//Неорган. материалы. 2018. Т54. №10 . С. 1092-1098.

PRODUCTION OF HIGHLY PURE ARSENIC FOR SEMICONDUCTOR INDUSTRY

Fedorov V.A., Menshchikova T.K., Myslitsky O.E., Brekhovskikh M.N.
Institute of General and Inorganic Chemistry N.S. Kurnakova of the Russian Academy of Sciences
Russia, 119991 Moscow, Leninsky pr. 31
e-mail: fedorov@igic.ras.ru

Abstract. The results of studies of the physical and chemical basis of the processes and technology for high-purity arsenic- and gallium-containing compounds from non-traditional raw materials - waste products of semi-conductor engineering and nonferrous metallurgy are summarized. A great attention is devoted to processing of the products of lewisite into high pure arsenic and its compounds, and to extraction of gallium from various waste products of semi-conductor manufacture and its deep purification as well. Data on using high-purity substances in the technology of AIII BV compounds are presented. The feasibility of the production of high-purity arsenic and gallium from unconventional raw materials is shown.

Keywords: arsenic, compounds, high-purity substances, technological circuit.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИКИ BaTiO_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Смирнов А. В., Чугунов С. С., Тихонов А. А., Дубинин О. Н., Холодкова А. А.,
Шишковский И. В., Исаченков М. В.

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт
науки и технологий»

121205, г. Москва, территория инновационного центра «Сколково», Большой бульвар, д. 30 стр.1

e-mail: A.Smirnov@skoltech.ru

Аннотация. В данной работе были исследованы два подхода к 3D-печати образцов бессвинцовой пьезокерамики BaTiO_3 , использующие методы лазерной стереолитографии (SLA) и проекционной стереолитографии (DLP), отличающиеся как принципом послойного выращивания объектов, так и длиной волны светового излучения от 355 нм до 465 нм. Длины волн УФ-лазеров были выбраны на основе данных о спектре поглощения света порошком BaTiO_3 . Известно, что 3D печать объектов из титаната бария методом лазерной стереолитографии на коммерческих установках сопряжена с техническими сложностями по причине интенсивного поглощения света частицами BaTiO_3 . Для обхода указанных сложностей, была построена роботизированная установка, реализующая метод стереолитографии на длинах волн, отличных от коммерческих продуктов. При помощи установки и коммерческих 3D принтеров, было исследовано влияние длины волны лазерного излучения на технологические параметры процесса 3D печати и характеристики получаемых образцов BaTiO_3 . Была проведена оценка применимости аддитивных методов SLA и DLP к производству бессвинцовой пьезокерамики BaTiO_3 . Экспериментально исследован процесс послойного выращивания образцов из паст и суспензий, состоящих из смеси порошка BaTiO_3 и фотоотверждаемого полимерного связующего. Полученные образцы подвергали термическому удалению полимерного связующего и спеканию при температурах 1100 и 1300°C. Микроструктура и пьезоэлектрические свойства полученных образцов сопоставимы со свойствами керамики BaTiO_3 , полученной традиционными методами.

Ключевые слова: BaTiO_3 , 3D-печать, стереолитография, бессвинцовая пьезокерамика

Функциональные керамические материалы широко используются в электронике для производства датчиков, сенсоров, емкостных элементов и других компонентов [1]. Среди функциональных керамических материалов значительную долю занимают сегнетоэлектрики (или фероэлектрики), благодаря своим выдающимся пьезоэлектрическим и диэлектрическим свойствам [2]. Пьезокерамические материалы (ПКМ) обладают способностью преобразовывать энергию механической деформации в электрическую и наоборот [3]. На их основе выпускаются пьезоэлектрические детонаторы, излучатели ультразвука огромной мощности, миниатюрные трансформаторы, пьезокерамические фильтры, топливные форсунки дизельных двигателей, гидролокаторы, и т.д. До недавнего времени, наиболее востребованными материалами для этих целей являлись материалы семейства титаната – цирконата свинца (ЦТС) [4], отличающиеся высокими значениями пьезоэлектрических свойств. Однако, токсичность оксида свинца и связанные с ней экологические проблемы утилизации изделий, содержащих детали из ЦТС керамики, привели к необходимости поиска новых бессвинцовых пьезокерамических материалов [5].

Одним из наиболее изученных бессвинцовых сегнетоэлектрических материалов является титанат бария (BaTiO_3) [6]. Этот материал, в чистом виде, не обладает достаточно высоким комплексом пьезоэлектрических свойств (средняя величина пьезомодуля d_{33} около 190 pC/N [7] против 225-593 pC/N у ЦТС [3,5]; температура Кюри в диапазоне 120-130 °C [8] против 193-365 °C у ЦТС [3,5]), чтобы выступать в качестве полноценной замены ЦТС керамики, и, в основном, используется для изготовления конденсаторов и устройств хранения энергии [9]. Однако, посредством текстурирования и/или допирования, пьезоэлектрические свойства титаната бария могут быть значительно улучшены и приближены к свойствам ЦТС керамики [7]. Учитывая относительно низкую стоимость BaTiO_3 и наличие отработанных технологических маршрутов изготовления керамики, титант бария может быть использован в качестве модельной системы для изучения возможных направлений развития бессвинцовых пьезокерамик и основы для создания композиционных пьезоматериалов [10].

В настоящее время, существует несколько традиционных методов формования пьезокерамических заготовок, таких как шликерное литье, прессование (одноосное или изостатическое), экструзия, ленточное литье, литье под давлением. Кроме того, в последнее десятилетие, ряд достаточно новых технологий, таких как горячее прессование, электроимпульсное спекание (или искровое плазменное спекание) и микроволновое спекание находят применение в производстве различных видов пьезокерамики [11]. Несмотря на успешность технического применения, все вышеуказанные методы подвержены существенному ограничению – невозможность производства изделий сложной геометрии. Ограничение обусловлено необходимостью использования пресс-формы, литьевой формы или обеспечением доступа технологического оборудования к различным частям изготавливаемого изделия, как, например, в ленточном литье.

Применение методов аддитивного производства в технологических маршрутах изготовления изделий из ПКМ потенциально может снять большинство существующих ограничений, связанных с формой и размерами отформованных заготовок и, кроме того, существенно снизить затраты на инструмент и оснастку, особенно в единичном и мелкосерийном производстве [12]. Данная концепция подтверждается в научно-исследовательских работах, посвященных изучению возможностей применения аддитивных технологий в производстве изделий из пьезокерамики, например: пьезоэлектрических датчиков и устройств накопления энергии [13], изделий из композиционных материалов на основе ЦТС [14], плотной пьезокерамики из ЦТС [15,16] и гексаферрита бария [17], а также BaTiO_3 [18,19]. Во всех перечисленных исследованиях была показана возможность аддитивного получения образцов пьезокерамики со свойствами близкими к изделиям, изготовленным по традиционной технологии. В качестве методов аддитивного производства в данных работах были использованы: послойное наплавление (FDM) [13,14], стереолитография (SLA) [15], селективное лазерное спекание (SLS) [16,17], керамическая струйная 3D печать (binderjetting) [18] и экструдирование пасты (Robocasting or ceramic paste extrusion) [19]. Послойное выращивание керамических заготовок сложной формы методом SLA является одним из наиболее перспективных аддитивных методов, применяемых для формования керамики. В процессе SLA, послойное выращивание керамических заготовок проводится путем отверждения фотополимерного связующего ультрафиолетовым лазером в каждом из слоев [20]. В качестве исходного материала выступает керамическая паста, состоящая из керамического порошка с частицами микронного размера и фотоотверждаемого полимерного связующего. Материал наносится на платформу построения слой-за-слоем. В каждом слое проводится селективное отверждение контуров и площадей, соответствующих 2D срезу печатаемого изделия. Процесс не использует высокие температуры и экструзию смеси через сопло, что позволяет избежать дефектов микроструктуры, снизить энергетические затраты, уменьшить износ компонентов оборудования и получать напечатанные заготовки с высокой объемной долей керамического порошка (более 60 об. %). Высокое содержание порошка обеспечивает высокое качество поверхности изделий, снижение вероятности появления трещин в процессе выжигания связующего и меньшую усадку во время спекания.

В последнее время, для аддитивного производства керамических изделий все чаще применяется более дешевая разновидность метода SLA – т.н. проекционный метод стереолитографии (digital light processing (DLP)), позволяющий, в некоторых случаях, ускорить процесс послойного выращивания детали [21]. Основное отличие метода DLP от SLA заключается в том, что источник света подсвечивает сразу всю область построения, вместо послойного сканирования лазером областей, которые должны быть фотополимеризованы. Селективность отверждения обеспечивается применением динамической маски, отсекающей поток света в тех областях, где материал должен остаться в жидком виде. В маски пропускающей свет часто используется жидкокристаллический массив (LCD), а маска, селективно отражающая свет часто представлена массивом из микрозеркал.

Напечатанные методами SLA и DLP заготовки проходят двухстадийную термическую обработку. На первой стадии из заготовки выжигается полимерное связующее. На второй стадии проводится высокотемпературное спекание керамического изделия, придающее ему окончательную форму и прочность. Оба процесса термической обработки являются традиционными для производства керамики и используются в неаддитивных методах производства. Таким образом, все положительные и отрицательные физические эффекты, возникающие на этапе термической обработки изделий, в равной мере встречаются как в аддитивном производстве керамики, так и в традиционном изготовлении.

Целью настоящей работы было исследование возможностей применения коммерческих SLA и DLP установок, а также специальной самосборной экспериментальной установки, реализующей принцип стереолитографии, в аддитивном производстве бесвинцевой пьезокерамики BaTiO_3 . Для этого изучались зависимости между применяемыми методами формования керамики BaTiO_3 (SLA и DLP), длины волны лазерного излучения и технологических характеристик процесса 3D печати на свойства получаемых пьезокерамических образцов.

Керамика BaTiO_3 известна в области аддитивного производства как проблемный материал. Существующие работы [1-4] объясняют сложность 3D-печати пьезокерамических материалов относительно высоким коэффициентом рассеяния света в УФ-диапазоне. Коэффициент рассеяния BaTiO_3 в УФ-диапазоне составляет около 2,66-2,84, что больше, чем у традиционной для 3D печи керамики, такой как Al_2O_3 (1,79-1,8) или ZrO_2 (2,22-2,26), но это не является основным ограничивающим фактором для метода лазерной стереолитографии. Наибольшая трудность связана со значительным светопоглощением BaTiO_3 в рабочем диапазоне длин волн лазерного излучения (300-420 нм), применяемого в большинстве коммерческих 3D принтеров.

В данной работе были исследованы два подхода к 3D-печати образцов бесвинцевой пьезокерамики BaTiO_3 , использующие методы SLA и DLP, отличающиеся как принципом послойного выращивания объектов, так и длиной волны излучения - 355 нм и 465 нм, соответственно. Длины волн лазеров были выбраны на основе данных о спектре поглощения света для BaTiO_3 . Керамика BaTiO_3 поглощает почти 70% света на длине волны 355 нм (типичная длина волны для коммерческих SLA-3D-принтеров), 14% света на длине волны 405 нм (типичная длина волны для коммерческих DLP-3D-принтеров) и 4% света на 465 нм [22], последняя практически никогда не используется в коммерческих фотополимерных 3D-принтерах.

Для экспериментальных исследований были приготовлены пасты и суспензии, состоящие из смеси частиц коммерческого порошка BaTiO_3 и раствора мономеров фотополимера с содержанием порошка в

диапазоне от 5 до 55 об.%. Для 3D печати образцов пьезокерамики были использованы: коммерческий SLA 3D принтер 3DCeram Ceramaker 900 с длиной волны УФ-лазера 355 нм, экспериментальная SLA установка на основе 465 нм индустриального лазера Purelogic R&D LDM450-3-12 и промышленного робота с 6-осевым манипулятором FANUC M1iA/0.5A, а также DLP 3D принтер Wanhao Duplicator 7 с длиной волны источника излучения 405 нм. Дополнительные механические компоненты экспериментальной установки были спроектированы и напечатаны из пластика на 3D принтерах, работающих на принципах DLP и FDM.

Полученные посредством 3D печати пьезокерамические заготовки были термически обработаны в печи при температуре 600 °С для удаления полимерного связующего. Спекание пьезокерамического материала проводилось в высокотемпературной печи при температурах 1100 и 1300 °С. Были исследованы микроструктура спеченных образцов керамики методом сканирующей электронной микроскопии и фазовый состав методом рентгенофазового анализа. Были измерены пьезоэлектрические свойства спеченных и поляризованных образцов керамики BaTiO₃: диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, пьезомодуль d₃₃.

В результате проведенных работ была подтверждена возможность получения заготовок из керамики BaTiO₃ методами лазерной стереолитографии SLA и DLP, и получения спеченных образцов керамики без примесных фаз в составе. Для примененных методов аддитивного производства были проведены оценки по диапазонам энергий для воздействия на фотополимеризуемый материал и по необходимым временным выдержкам для повышения качества фотополимеризации. Пьезоэлектрические свойства образцов в среднем сопоставимы со свойствами керамики BaTiO₃, полученной традиционными методами. На плотность спеченных образцов и их пьезоэлектрические свойства определяющее влияние оказывают длина волны и интенсивность светового излучения, так как от данных параметров напрямую зависят основные параметры и характеристики процесса 3D печати.

При использовании коммерческой SLA установки с длиной волны 355 нм была подтверждена возможность 3D-печати образцов керамики BaTiO₃ с содержанием порошка в пасте до 25 об. %, несмотря на 70% поглощения света в данной области спектра. Основной проблемой при таком подходе является последующая термическая обработка, в процессе которой появляются дефекты микро- и макроструктуры образцов, связанные с низким объемным наполнением образца керамическими частицами. При использовании коммерческого DLP 3D принтера (длина волны 405 нм) была успешно фотополимеризована суспензия, содержащая 40 об. % порошка BaTiO₃, но время фотополимеризации для одного слоя было неэффективно долгим для конкретного используемого 3D принтера. Возможно, использование другой DLP системы с большей интенсивностью света может ускорить процесс послойного выращивания. Наилучшие результаты были получены с помощью экспериментальной лабораторной SLA установки с использованием промышленного лазера с длиной волны 465 нм. Преимущества данной системы в 3D печати заготовок керамики BaTiO₃, по сравнению с коммерческой DLP установкой, в основном определялись спектральным сдвигом используемого излучения и высокой интенсивностью светового пучка.

В целом керамика на основе BaTiO₃ может быть успешно напечатана с использованием методов SLA / DLP, если длина волны источника света превышает 400 нм, а интенсивность света – более 25 Дж/см². Благодаря низкому поглощению света BaTiO₃ в этой спектральной области процесс 3D-печати проходит стабильно, достигая толщины слоя более 100 мкм и не проявляя признаков выгорания связующего. Для стабильного получения высокой плотности и механической прочности образцов спеченной керамики BaTiO₃ необходимы дальнейшие исследования по оптимизации технологического маршрута, включающие выбор типа и концентрации раствора мономеров, режимов использования SLA / DLP систем, температурно-временных режимов удаления полимерного связующего и спекания образцов. Дальнейшее развитие методов 3D-печати позволит выпускать изделия сложной формы из BaTiO₃ и других бессвинцовых пьезокерамических материалов, что откроет новые возможности для расширения областей применения пьезокерамики в целом, и бессвинцовых материалов в частности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00780). This study is supported by the Russian Science Foundation under grant #20-19-00780.

Литература:

1. Rödel J. et al. Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010–2025. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 29(9), pp. 1549–1560.
2. Lines, M.E.; Glass, A.M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*; Clarendon Press: Oxford University Press, USA, 2001, p 694.
3. Uchino, K. (Ed.). *Advanced piezoelectric materials: Science and technology*; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2017, p 696.
4. Haertling, G.H. Ferroelectric ceramics: history and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 82(4), pp. 797–818.
5. Shrout, T.R.; Zhang S.J. Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT? *J. Electroceramics*. 2007 vol. 19, pp. 111–124.
6. Von Hippel, A. Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. *Rev. Mod. Phys.* 1950, vol. 22(3), pp. 221–237.

7. Takahashi, H.; Numamoto, Y.; Tani, J.; Tsurekawa, S. Piezoelectric properties of BaTiO₃ ceramics with high performance fabricated by microwave sintering. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, vol. 45(9S), pp. 7405-7408.
8. Sakayori, K.I.; et al. Curie temperature of BaTiO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 34(9S), pp. 5443-5445.
9. Vijatović, M.M.; Bobić, J.D.; Stojanović, B.D. History and Challenges of Barium Titanate: Part II. *Sci. Sinter.*, 2008, vol. 40(3), pp. 235-244.
10. Gao, J.; Xue, D.; Liu, W.; Zhou, C.; Ren, X. Recent Progress on BaTiO₃-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications. *Actuators*, 2017, vol. 6(3), p. 24.
11. Bordia, R.K.; Kang, S.J.L.; Olevsky, E.A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100(6), pp. 2314-2352.
12. Chen, Z.; et al. 3D printing of ceramics: a review, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39.4, pp. 661-687.
13. Kim, H.; Torres, F.; Villagran, D.; Stewart, C.; Lin, Y.; Tseng, T-L.B. 3D printing of BaTiO₃/PVDF composites with electric in situ poling for pressure sensor applications. *Macromol. Mater. Eng.*, 2017, vol. 302(11), pp. 1700229-6.
14. Safari, A.; Akdogan, E.K. Rapid prototyping of novel piezoelectric composites. *Ferroelectrics*, 2006, vol. 331(1), pp. 153-179.
15. Woodward, D.I.; Purssell, C.P.; Billson, D.R.; Hutchins, D.A.; Leigh, S.J. Additively-manufactured piezoelectric devices. *Phys. Status Solidi. A*, 2015, vol. 212(10), pp. 2107-2113.
16. Gureev, D.M.; Ruzhechko, R.V.; Shishkovskii, I.V. Selective laser sintering of PZT ceramic powders. *Tech. Phys. Lett.*, 2000, vol. 26(3), pp. 262-264.
17. Shishkovskii, I.V.; Kuznetsov, M.V.; Morozov, Y.G. New methods for development of three-dimensional ceramics based on barium hexaferrite with chromium additives. *Glass. Ceram.*, 2003, vol. 60(5-6), pp. 174-178.
18. Gaytan, S.M.; et al. Fabrication of barium titanate by binder jetting additive manufacturing technology. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41(5), pp. 6610-6619.
19. Kim, H.; et al. Fabrication of bulk piezoelectric and dielectric BaTiO₃ ceramics using paste extrusion 3D printing technique. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 102(6), pp. 3685-3694.
20. C.W. Hull, C. Arcadia, Apparatus for Production of Three-Dimensional Objects by Stereolithography, (1986) US005485919A.
21. Varghese, G. et al. Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2018, vol. 57(1), pp. 9-18.
22. Veldurthi, N.K. et al. Cooperative effect between BaTiO₃ and CaFe₂O₄ in a cocatalyst-free heterojunction composite for improved photochemical H₂ generation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, pp. 22929-22941.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF METHODS FOR ADDITIVE MANUFACTURING OF BaTiO₃ CERAMICS USING LASER STEREOLITHOGRAPHY PROCESSES

Smirnov A. V., Chugunov S. S., Tikhonov A. A., Dubinin O. N., Kholodkova A. A., Shishkovskiy I. V.
Autonomous Non-Profit Organization for Higher Education «Skolkovo Institute of Science and Technology»
121205, Moscow, territory of innovation center "Skolkovo", Bolshoy Boulevard 30, bld. 1
email: A.Smirnov@skoltech.ru

Abstract. In this work, two approaches to 3D printing of BaTiO₃ lead-free piezoceramic samples were studied using laser stereolithography (SLA) and projection stereolithography (DLP) methods. They differ in the principle of layer-by-layer objects growing and in the wavelength of the used light - from 355 nm to 465. The wavelengths of UV lasers were selected based on the light absorption spectra of BaTiO₃. It is known that SLA-based 3D printing of barium titanate objects using commercial 3D printers is troublesome due to the intense absorption of light by BaTiO₃ particles. A special robotic experimental setup was developed to handle the technical problems and offer SLA-based 3D printing at different wavelength. The setup and the commercial 3D printers were utilized to study the effects of the laser wavelength on the technological parameters of the 3D printing process and the characteristics of the produced BaTiO₃ piezoceramics. The experimental evaluation of SLA and DLP applicability to piezoceramics manufacturing was performed. The process of layer-by-layer growth of samples from pastes and suspensions, consisting of a mixture of BaTiO₃ powder and photopolymer-based binders was experimentally investigated. The manufactured samples were thermally processed to remove the polymeric binder and to sinter the ceramic parts at temperatures of 1100 and 1300°C. The microstructure and piezoelectric properties of the obtained samples are comparable to the properties of BaTiO₃ ceramics fabricated with conventional methods.

Keywords: BaTiO₃, 3D-printing, stereolithography, lead-free piezoceramics.

Секция 3
БИОТЕХНОЛОГИИ / BIOTECHNOLOGIES

БИОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СЕЛЕКЦИИ *ALLIUMPROLIFERUM*L

Середин Т.М., Шевченко Т.Е., Романов В.С.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный научный центр
овощеводства»

143080, Россия, Московская область, Одинцовский район, пос.ВНИИССОК, ул.Селекционная, д.14
e-mail:timofey-seredin@rambler.ru

Аннотация. Лук многоярусный (*Alliumproliferum*L.) получил своё название за своеобразный вид взрослых растений, на его стрелках вместо соцветий образуются воздушные луковички, которые закладываются в несколько ярусов. В природе лук многоярусный встречается на Алтае и в Сибири. В Госреестре селекционных достижений зарегистрировано три сорта: Память, Ликова, Челябинский. Итогом наших исследований было создание нового сорта лука многоярусного Ионовец. Высокозимостойкий, урожайный, устойчивый к болезням и вредителям новый сорт создан методом клоновой селекции. Выяснено, что воздушные луковички у сортов лука многоярусного, в отличие от посадочного материала лука репчатого не имеют периода покоя и сразу же при высадке в почву трогаются в рост.

Ключевые слова: лук многоярусный, бульбочки, листья, выгоночная культура, сорт, выращивание

Многоярусный лук размножается вегетативно: воздушными луковичками, прикорневыми луковичками и делением куста. Хорошие предшественники для многоярусного лука чистый пар или рано освобождаемые участки от занимаемых овощей. Многоярусный лук, как и все многолетние луки можно возделывать на одном месте не более пяти-шести лет. На 1 м² размещают 20-25 шт. бульбочек. Высаживают бульбочки сразу после уборки их в начале августа, на глубину 3-4 см. Перед уходом растений под зиму, когда почва ещё не замерзла, необходимо её обработать на глубину 5-6 см [1, 2].

Уход за посадками многоярусного лука заключается в систематическом рыхлении и поливе, по мере необходимости. Весной с посадок многоярусного лука, убирают остатки отмерших листьев и рыхлят грядки.

Многоярусный лук можно выращивать, как в однолетней, так и в многолетней культуре. Его размещают в овощном севообороте в однолетней культуре, а при многолетней вне севооборота. Как и все другие виды лука многоярусный лук требователен к плодородию почвы. Органические и минеральные удобрения вносят согласно агрохимическим картам, результаты которых можно получить в агрохимических лабораториях, отобрав образцы почвы и сдав на анализ. Примерная норма внесения удобрений: на 1 м² вносят 8-9 кг органических удобрений, 40-50 г суперфосфата, 20-30 г калийной соли, 20 г аммиачной селитры [3, 4]. При многолетней культуре многоярусный лук можно высаживать на ровной поверхности и на грядах, как правило в зонах повышенной влажности и на тяжелых суглинках [5]. За вегетацию проводят не более двух срезов зелёных листьев до фазы стрелкования. При однолетней культуре к уборке зелёных листьев приступают при достижении высоты листа 20-25 см [6, 7].

Целью настоящего исследования было: на основании отобранного материала лука многоярусного оценить и выделить перспективный образец для создания сорта.

Результаты исследований. На основании проведенных нами исследований создан сорт лука многоярусного Ионовец, (табл.1), который в 2019 году сдан в Госсорткомиссию. Зимостойкий и морозостойкий, среднеспелый сорт, период от массового отрастания листьев до их технической спелости 22-24 суток. Начиная со второго года во второй половине мая образует стрелки, высота которых достигает до 80 см, вместо цветков и семян – воздушные луковички (бульбочки) (рисунок 1) в несколько ярусов. Размер их достигает 2-3 см, а масса их от 1 до 10 г. Сорт Ионовец можно выращивать посадкой воздушных лукович под зиму и делением куста, а также для выращивания зелёного лука в защищенном грунте. Воздушные луковички можно использовать для консервирования. Урожайность зелёного лука 3 кг/м² при трех срезах, при одноразовой уборке 1,5 кг/м².

Таблица 1 – Сравнительная характеристика сортов лука многоярусного, 2017-2019 годы

Показатели	Ионовец	Память –St
Вегетационный период, суток до созревания воздушных лукович	110	117
Урожайность зелёных листьев общая, ц/га	101,0	90,0
«товарная», т/га	100,5	89,4
НСР05, т/га	1,75	
Масса воздушной луковички, г	10,0	8,0
Вкус	полуострый	полуострый

По сравнению со стандартом, которым выступил сорт Память, у нового сорта Ионовец вегетационный период от массовых всходов до созревания воздушных луковичек на семь суток меньше. Урожайность зелёных листьев на 10,1 т/га выше, товарная на 11,1 т/га, масса воздушной луковички 10,0 г, что на 2,0 г больше, чем у стандартного сорта.



Рисунок 1 – Бульбочки лука многоярусного сорт Ионовец

Необходимо отметить основные морфометрические признаки сорта Ионовец, в условиях 2017-2019 годов, нами были охарактеризованы: длина листа, диаметр листа, положение листа, восковой налёт, положение листа, интенсивность зелёной окраски, длина стрелки (табл.2).

Таблица 2 – Оценка отличимости, однородности и стабильности сорта лука многоярусного Ионовец, 2017-2019 годы

Признак	Степень выраженности
Длина листа, см	средняя длина
Диаметр листа, см	средний диаметр
Положение листа	прямостоячий
Восковой налет листа	средний
Интенсивность зелёной окраски листа	средняя
Антоциановая окраска ложного стебля	отсутствует
Длина стрелки, см	средней длины
Число ярусов воздушных луковиц	три
Размер воздушных луковиц	крупные
Время созревания воздушных луковиц	среднее

Жизненный цикл лука многоярусного можно охарактеризовать следующими этапами:

-из высаженных воздушных луковиц или подземных луковиц основная часть растений в первый год жизни переходят в фазе стрелкования;

-одновременно образуются и подземные луковички разного размера (средний диаметр 2-4 см), при этом формируется от 2 до 5 луковиц в гнезде;

-на втором и третьем году жизни все подземные луковички дают стрелки, несущих по несколько ярусов луковичек, наряду с этим в подземных луковичках идет ветвление и образования гнезда с большим числом подземных луковиц, это приводит к тому, что на четвертом и пятом году жизни луковички разрастаются и теснят друг друга, вследствие этого мельчают. Бульбочки можно использовать в период менее интенсивного освещения (октябрь-ноябрь), когда лук репчатый находится в глубоком периоде покоя. Многоярусный лук пригоден не только как посадочный материал, но и обладает ценными пищевыми качествами. В зеленых листьях многоярусного лука содержится 80-90 мг % витамина С, минеральные соли и аминокислоты. Бульбочки многоярусного лука пригодны для маринования. Листья многоярусного лука сохраняют высокие вкусовые качества в течении трех-четырех месяцев, значительно дольше, чем листья батуна, слизуна, шнитта и других видов многолетних луков.

В наших исследованиях мы в течении трех-четырех лет пересаживаем лук многоярусный на новое место, где он формирует новые подземные луковички и вырастают новые стрелки и воздушные луковички. С физиологической точки зрения необходимо отметить, что воздушные луковички у сортов лука многоярусного, в отличии от посадочного материала лука репчатого не имеют периода покоя и сразу же при посадке в почву трогаются в рост. В условиях Одинцовского района сорта лука многоярусного размножаются выращиванием на грядах, между растениями 7 см, между рядами 40 см. Но для выгонки на зеленый лист в защищенном грунте необходимо 4-6 кг воздушных луковичек, в зависимости от размера.

Литература:

1.Ершов И.И. К вопросу о биологии многолетнего многоярусного лука. Автореферат дисс.... к.с.-х.н. М. 1956. 21С.

2. Кокорева В.А. Лук многоярусный – частичка в глобальном биоразнообразии. Ж. Овощи России. № 1. 2017. С.34-38.
3. Ершов И.И., Воробьева А.А. Лук многоярусный. Брошюра. Изд-во Колос. 1978. 3 С.
4. Кокорева В.А., Титова И.В. Лук, чеснок и декоративные луки//Монография. Изд-во Ниола-Пресс. 2007. С.103-105.
5. Антипенко Н.Г. Особенности биологии развития и агротехника возделывания многолетнего многоярусного лука в условиях Западной Сибири. Автореферат дисс... к.с.-х.н. Барнаул. 1958. 23 С.
6. Середин Т.М., Агафонов А.Ф., Кривенков Л.В., Баранова Е.В., Романов В.С., Шумилина В.В., Шевченко Т.Е. Выделение исходного материала лука многоярусного по уровню содержания минеральных веществ в листьях//Сб.научн.тр.Доклады ТСХС.-2019.-С.549-551.
7. Пендинен Г.И., Чернов В.Е., Родыгина В.В. Характеристика лука многоярусного *Allium proliferum* Schrad из коллекции ВИР. В книге: Идеи Н. И. Вавилова в современном мире. Тезисы докладов IV Вавиловской международной научной конференции. Федеральное агентство научных организаций; Федеральный исследовательский центр Всероссийский институт генетических ресурсов растений имени Н.И. Вавилова (ВИР); Вавиловское общество генетиков и селекционеров Санкт-Петербурга; Научный совет «Биология и медицина»; Санкт-Петербургский научный центр РАН. 2017. С. 196.

BIOLOGICAL ASPECTS OF ALLIUM PROLIFERUM L SELECTION

Seredin T.M., Shevchenko T.E., Romanov V.S.

Federal State Budgetary Scientific Institution «Federal Scientific Center for Vegetable Production»
143080, Russia, Moscow region, Odintsovsky district, VNISSOK village, Seleksionnaya str., 14
e-mail:timofey-seredin@rambler.ru

Annotation. Onion multi-tier (*Allium proloferum* L.) got the name for the original type of adult plants, on his pointers air chives that is mortgaged in a few tiers appear instead of inflorescences. In the wild onion multi-tier meets on Altai and in Siberia. Three varieties have been registered in the State Register of Selection Achievements: Memory, Likova, Chelyabinskiy. The result of our research was the creation of a new variety of onions of multi-tier Ionovets. High-winter-proof, crop-bearing, disease-resistant and pest-resistant new variety is created by the method of clone selection. It has been found out that air bulbs in varieties of multiple-tier onions, unlike the planting material of bulb onions, do not have a period of rest and immediately when planted in the soil touch in growth.

Keywords: multi-tier onions, bulbs, leaves, crop, variety, growing

**ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ СОЕДИНЕНИЯМИ
ФОСФОРА ПРИ ПОМОЩИ МИКРОБНЫХ КУЛЬТУР**

Миндубаев А.З.¹, Бабынин Э.В.³, Волошина А.Д.², Минзанова С.Т.², Бадеева Е.К.², Акосах Й.А.³

¹ Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ КазНЦ РАН

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
420088, ул. Арбузова 8, г. Казань, Россия

³ ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

e-mail: mindubaev@iopc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

Аннотация. Получены культуры микроорганизмов, превращающие ряд токсичных соединений фосфора в фосфат, безвредный для окружающей среды. Предлагаемый нами метод позволяет производить очистку сточных вод предприятий и загрязненных территорий.

Ключевые слова: биодegradация, детоксикация, токсичные соединения фосфора.

Соединения фосфора являются одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Тем не менее, они применяются в промышленности, сельском хозяйстве, производстве лекарств и в военных целях. В наших работах впервые получены культуры микроорганизмов, растущих в средах с содержанием одного из опаснейших веществ - белого фосфора, превышающим ПДК в сточных водах в 5000 раз [1-5]. У элемента фосфора есть уникальное качество: будучи сильнейшим ядом в виде восстановленных соединений и эфиров фосфорной кислоты, в полностью окисленном состоянии (фосфаты) он абсолютно необходим для всех форм жизни, являясь биогенным макроэлементом. Вся биомасса Земли состоит на 3% из фосфора. С учетом этого, перспективы биодegradации токсичных соединений фосфора велики. За период реализации проекта мы планируем создать технологию биологического обезвреживания токсичных соединений фосфора с применением препаратов на основе созданных нами культур микроорганизмов – признанных деструкторов белого фосфора. Главное преимущество от реализации нового способа – обеспечение экологической безопасности без применения агрессивных химпродуктов и жестких физических факторов (температура, давление). Внедрение нового и обладающего рядом преимуществ способа обезвреживания белого фосфора позволит существенно сократить штрафы, налагаемые на предприятия, производящие и потребляющие белый (желтый) фосфор, поэтому они заинтересованы в приобретении созданных нами микробных культур и внедрении разработанного нами же метода в свои технологические циклы. Также, во внедрении технологии и приобретении культур микроорганизмов заинтересованы МВД, МЧС и Министерство обороны РФ. В первую очередь мы планируем предложить нашу технологию администрации г. Тольятти (Самарская область) для ликвидации загрязнения соединениями фосфора 30 г на территории обанкротившегося предприятия ОАО «Фосфор». Впоследствии мы предполагаем внедрить технологию на шламонакопителях ПАО Новочебоксарский Химпром, ВОАО Волгоградский Химпром, ООО Химпром Технология (г. Дзержинск), Камтэкс Химпром г. Пермь, химическим арсеналам (п. Марадыково, Кировская область и Пугачево, Удмуртия).

Результаты работы запатентованы в патенте России № 2603259 [6].

Литература:

1. 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. Т. 22. № 1. с. 33-37. DOI: 10.18412/1816-0395-2018-1-33-37
2. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Saparmyradov K.A., Akosah Y.A., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. The possibility of neutralizing white phosphorus using microbial cultures. News of NAS RK. Series of geology and technical sciences, 2019, Vol.5, No.437, p.122-128. DOI: 10.32014/2019.2518-1491.63
3. Влияние белого фосфора на выживаемость, протеомиклоточную морфологию *Aspergillus niger* / А.З. Миндубаев, С.В. Кузнецова, В.Г. Евтюгин, А.Г. Даминова, Т.В. Григорьева, Ю.Д. Романова, В.А. Романова, В.М. Бабаев, Д.Н. Бузурова, Э.В. Бабынин, Е.К. Бадеева, С.Т. Минзанова, Л.Г. Миронова. Прикладная биохимия и микробиология, 2020, Т.56, №.2, с.156-164. DOI: 10.31857/S0555109920020117
4. Mindubaev A.Z., Kuznetsova S.V., Evtyugin V.G., Daminova A.G., Grigoryeva T.V., Romanova Y.D., Romanova V.A., Babaev V.M., Buzyurova D.N., Babynin E.V., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. Effect of White Phosphorus on the Survival, Cellular Morphology, and Proteome of *Aspergillus niger*. Applied Biochemistry and Microbiology. 2020. Vol.56. No.2. p.194-201. DOI: 10.1134/S0003683820020118
5. Mindubaev A. Z., Babynin E.V., Piskunov D.B., Makhyanov A.N., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G., Voloshina A.D. Genotoxicity and cytogenetic effect of white phosphorus. Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. Vol.9. No.1, p.81-94. (In Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-1-81-94
6. Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Волошина А.Д., Горбачук Е.В., Кулик Н.В., Минзанова С.Т., Тухбатова Р.И., Яхваров Д.Г. Способ детоксикации белого фосфора применением штамма микроорганизмов *Trichoderma asperellum* ВКПМ F-1087 // Патент на изобретение № 2603259 от 1.11.2016. Бюл. 33. Дата

приоритета 28. 07. 2015 г. Регистрационный номер 2015131380 (048333). Решение о выдаче патента от 29. 08. 2016 г.

HANDLING OF PHOSPHORUS COMPOUNDS TECHNOGENIC CONTAMINATIONS BY MEANS OF MICROBIAL CULTURES

Mindubaev A.Z.¹, Babynin E.V.³, Voloshina A.D.², Badeeva E.K.², Minzanova S.T.², Badeeva E.K.², Akosah Y.A.³

¹ Institute of Power Engineering and Advanced Technologies, FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences

²A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences

³Kazan (Volga region) federal university, Kazan
e-mail: mindubaev@iopc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

Abstract. Cultures of microorganisms have been obtained that convert a number of toxic phosphorus compounds into phosphate, which is harmless to the environment. The proposed method allows us to purify wastewater from enterprises and contaminated areas.

Key words: biodegradation, detoxication, toxic phosphorus compounds.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУР В ОБЛАСТИ ПУНКТУРНЫХ ТОЧЕК (БАТ)

Белянин А. Н.¹, Ситанов Д. В.²

Ивановский государственный химико-технологический университет

Россия, Иваново

¹*e-mail* sobaka9045@gmail.com

²*e-mail*: sitanov@isuct.ru

Аннотация. Основной задачей данного исследования было показать на основе первичных экспериментальных данных возможность изучения электропроводности сложных самоорганизованных живых биологических структур с использованием пунктурной системы человека. В рамках данной работы были проведены статистические исследования электрической активности биологических активных точек (БАТ). Показан реактивный характер электропроводности некоторых участков кожи человека, предложен способ изучения механизмов электропроводности биологических структур на основе экспериментального определения времени жизни инжектируемых в БАТ носителей зарядов.

Ключевые слова: биопотенциал, электропроводность, каналы, реактивность, меридианы, биологические активные точки (БАТ).

Обособленное развитие физики, химии, биологии и других наук на определённом этапе познания привело к узкой специализации отдельных наук. С появлением нанотехнологий, требующих в большей степени междисциплинарных подходов, эта ситуация стала в корне меняться. Появление новых знаний стало возможным только при совместных усилиях отдельных наук, причем они не приводят к их неупорядоченной смеси, а рожают принципиально новое знание. Особый интерес представляют совместные разработки физиков, химиков и биологов в отношении изучения электропроводности самоорганизованных (живых) биологических структур, что может привести к формированию новых подходов к диагностике и лечению некоторых заболеваний. Новая наука «Бионика» изучает природные биологические объекты и предлагает пути использования достижений эволюционных результатов в практической (техногенной) деятельности человека.

Факт исключительной роли электричества (в том числе свободного статического электричества) известен человечеству еще с древних времен. Было доказано, что под действием биологических (электрических) токов распространяются управляющие сигналы в организме человека, протекают большинство электрохимические (окислительно-восстановительных) реакций с участием ферментов, происходит поддержание определенной температуры тела человека. По одной из гипотез средством доступа к биоэлектрической системе организма человека являются биологически активные точки (БАТ). В этих точках, локализованных в определенных местах на поверхности кожи, сосредоточены сосудистые сплетения, наблюдается повышенная температура, активнее поглощается электромагнитное излучение и экспериментально фиксируется более высокий уровень электрического потенциала. Считается, что существует 12 парных меридианов (каналов). Можно сказать, что меридиан представляет собой траекторию движения заряженных частиц в организме человека, который и объединяет однотипные пунктурные точки.

Ещё в древности, примерно в 1600-ом году до н.э. китайские последователи буддизма обнаружили механизмы лечения путём стимуляции определённых участков человеческого тела различными острыми предметами (каменными, а впоследствии и железными иглами). Данная методика широко применялось для лечения разного рода боли: зубной, головной, желудочной и т.д. Любой человеческий организм имеет 12 парных меридианов (каналов). Именно на этих каналах расположены биологические активные точки. Стоит отметить, что каналы имеют асимметрию по отношению к мужскому и женскому организму. Если у мужчины основные меридианы выходят на левой руке, то у женщины на правой. Так при замыкании электрической цепи электродом с несоответствующей стороны, показания приборов лишены истины. Используя теорию «У-СИН» о пяти первоэлементах в научно-технической интерпретации можно сказать, что функционирование биологической структуры управляется энергией «ЧИ», то есть свободным статическим электричеством. Так свободная интерпретация этой идеи позволяет, к примеру, сказать, что под системой канала лёгких понимается вся дыхательная система, включающая дыхательные пути (нос, носоглотка, гортань, трахея, бронхи) и лёгкие, обеспечивающая жизнедеятельность организма посредством «поступления в лёгкие газа (чи) – в современной интерпретации кислорода, который распространяется по всем остальным каналам» [1]. Ясно, что чисто материалистический поход объясняет выше сказанное несколько по-другому, однако он в меньшей степени обрисовывает элементы систематических взаимосвязей различных подсистем живых организмов. В основном в элементах системности мы и видим основную ценность эмпирических данных, накопленных столетиями, о биоэлектрической активности точек пунктуры.

В данном исследовании мы хотим продемонстрировать взаимосвязь двух каналов под фактором влияний, связанных с различными физическими нагрузками, которые имитировались посредством выполнения физических упражнений. Так, например, выполняя физические упражнения, мы повышаем выделение углекислого газа, вместе с чем, ускоряем обмен веществ в организме человека. Таким образом, взяв за основу легко измеряемые величины (уровень систолического давления и (или) частоту сокращения сердечной мышцы

(пульс)) с учетом системных взаимосвязей электрических сигналов в организме человека мы предположили возможность их использования в качестве задающих параметров для отслеживания электрической активности в пунктурных точках. Конечно, такое предположение не в полной мере справедливо для всех 12 пунктурных каналов, но точно может подойти к переднему и заднему срединным каналам (J и T, соответственно), на которых имеются точки со связями с основными 12 каналами.

Каналы, как правило, образуют замкнутые траектории распространения электрических зарядов. Поэтому, применительно к кожным покровам выделяют каналы входа и выхода свободного статического электричества. Считается, что биологическая структура находится в нормальном состоянии, если сигналы в пунктурных точках проявляются так, как они должны проявляться. Существует система преимущественного распространения сигнала по строго определённым закономерностям: годовой и суточный ритмы. Каждый из каналов активен по ~2 часа в сутки. Обобщённые закономерности оказались избыточными, то есть можно прогнозировать появление сигнала в определённой точке в определённый промежуток времени, а неактивными точками можно управлять, искусственно подавая сигнал на нужные точки. Взаимодействие каналов осуществляется посредством упорядоченного потока заряженных частиц.

Медианы человека можно представить в виде проводников электрического тока. Одно из свойств проводников это создавать в окружающем пространстве магнитное поле. В XVII веке немецкий врач Франц Месмер начал лечить некоторые болезни при помощи постоянных магнитов. Затем он открыл, что человеческое тело также является накопителем магнетизма и что людей можно лечить руками без контакта. Отсюда родилась теория о животном магнетизме. Гарольд Сакстон Бурр приводит множество доказательств того, что материя структурируется в соответствии с излучениями электрических полей, влияющих на человека, растения и животных. В своей работе «Blueprint for immortality» он показывает, как при помощи вольтметра обнаружить болезни, находящиеся в начальном или инкубационном периоде.

Он также считает, что весь космос наполнен разумными электрическими полями, составляющими эталоны, или слепки, вокруг которых организуются атомы и вся структура материи, и что болезнь есть нарушение потенциалов этих полей, названных им L-fields (жизненные поля). Сакстон Бурр писал: «Пока не было доказано существование L-fields, биологи не могли объяснить, почему форма нашего тела остаётся неизменной в процессе постоянного обмена веществ и обновления клеток. Сейчас данная загадка разрешена. Поля тела являются словно матрицей, по которой формируется биологическая структура. «L-fields» фиксируют при помощи измерительных приборов, измеряя напряжение в различных зонах с использованием омических контактов.

В данном исследовании использовался универсальный профессиональный измерительный прибор FLUKE – 289. Это измерительный прибор, позволяющий передавать данные на персональный компьютер и имеющий большое входное сопротивление. Замыкая электрическую цепь одним концом контактной пары прибора на ладони левой руки, другим на точке одного из центральных каналов, подопытный выполнял физические упражнения до максимума по напряжению при определенном уровне систолического давления или пульса. После достижения максимальной по значению точки прибор фиксировал процесс релаксации сигнала до первоначального значения. В ходе эксперимента мы выяснили, что по аналогии с петлёй гистерезиса общий график зависимости $U=f(\text{параметр биологической системы})$ может быть не симметричен в пределах увеличения и уменьшения отслеживаемого параметра системы.

Также был замечен и более интересный факт – задний и передний каналы проявляют различные электрические активности, что хорошо видно на графиках. Основными объектами исследования на данном этапе были: задний срединный меридиан (меридиан середины грудной клетки сзади) - T (le méridien du milieu du thorax par derrière) и передний срединный меридиан - J, который проходит по передней поверхности грудной клетки (thorax), посередине грудины и по середине непарной вырезки над ней, которая называется яремной вырезкой (по-латыни - incisura jugularis). При обозначении пунктурных точек применялись французские обозначения: сначала приводится название меридиана, потом порядковый номер точки (например, J.6, T.3 и т.д.). В качестве функциональных параметров системы мы использовали уровень систолического давления (SYS, мм.рт.ст.) и пульса сердечно-сосудистой системы (Пульс, мин-1).

На рисунке 1 и рисунке 2 приведены ряд зависимостей, отражающих электрическую активность каналов «Т» и «J», рассмотренных в зависимости от состояния выше указанных функциональных систем организма. При их анализе можно заметить признаки чисто активных цепей - для которых зависимости имеют вид прямой.

Для пары других графиков наблюдаются признаки реактивности – две кривые рисунок 3 и рисунок 4 образуют формы эллипсов, что может указывать на наличие реактивных (в отличие от чисто активных) участков электрических цепей в биологических структурах. Данный факт может оказаться полезным для объяснения механизмов электропроводности сложных само организованных биологических структур. Так сигналы в точках J.6 и T.4 не смешиваются, так как активная составляющая электропроводности для них различна – резистивная и проводниковая (линии на рисунке 1 и рисунке 2 имеют противоположный наклон). С другой стороны, связь каналов «J» и «T» может быть объяснена различным типом реактивности – емкостной и индуктивной (главные оси эллипсов на рисунках 3 и 4 перпендикулярны).

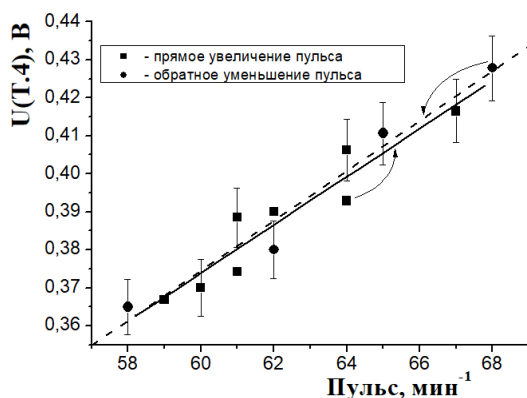


Рисунок 1 – $U(T.4)=f(\text{Pulse})$

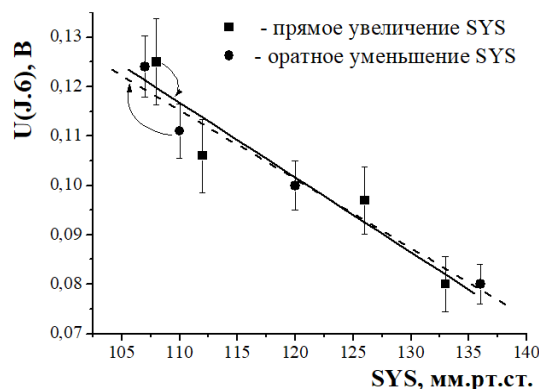


Рисунок 2 – $U(J.6)=f(\text{Sys})$

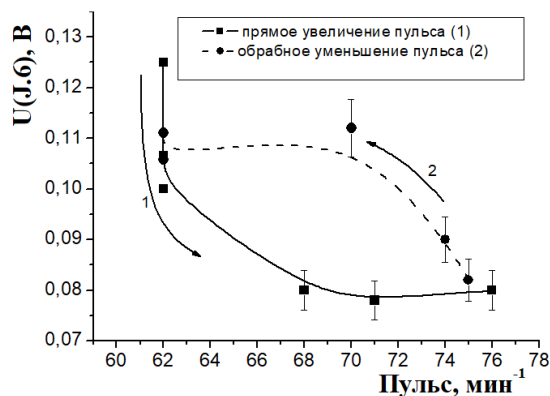


Рисунок 3 – $U(J.6)=f(\text{Pulse})$

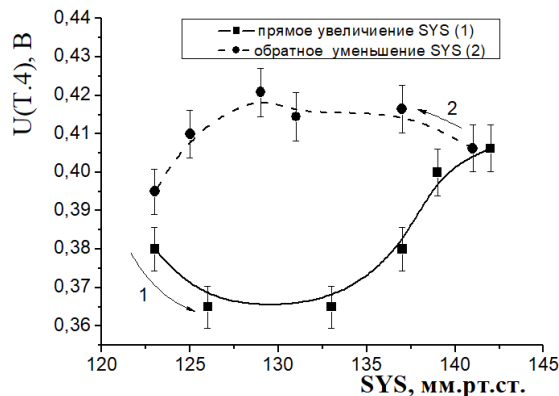


Рисунок 4 – $U(T.4)=f(\text{Sys})$

На рисунке 5 и рисунке 6 приведена аналогичная зависимость, недавно полученная в рамках научных исследований на кафедре Технологии приборов и материалов электронной техники ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

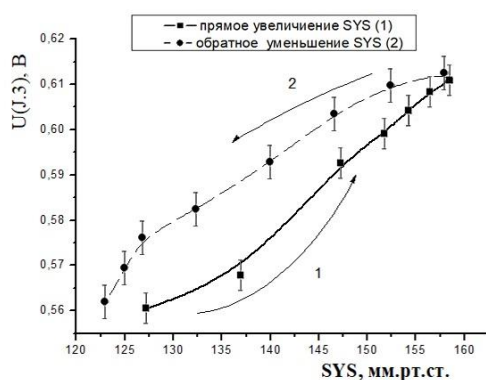


Рисунок 5 – $U(J.3)=f(\text{Sys})$

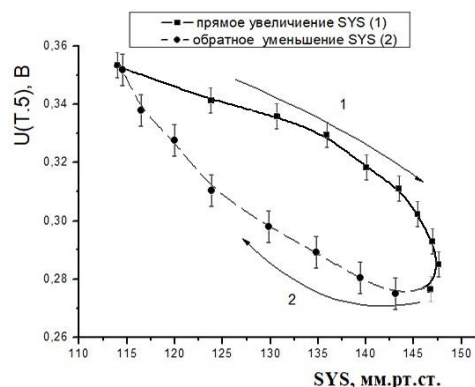


Рисунок 6 – $U(T.5)=f(\text{Sys})$

Она подтверждает общие выводы о реактивном характере распространения свободного статического электричества в сложных самосогласованных живых биологических структурах. Данное научное направление имеет явную перспективу на дальнейшее продолжение в медицинских и в научно-исследовательских целях. Накапливая статистические данные об электропроводности различных участков тела человека, систематизирую их и, проводя соответствия с пунктурной системой человека, можно изучать механизмы электропроводности биологических структур. В перспективе можно будет построить нейро-сетевой интерфейс с целью объединения механических электронных машин с организмом человека, в котором пунктурная система может выступать в качестве входных и выходных элементов объединенных электрической и биоэнергетической систем.

Литература:

1. Качан А.Т., Богданов Н.Н. Электрофизиологические особенности точек акупунктуры // Оптимизация воздействий в физиотерапии / Под ред. В.С. Улащика и В.А. Кобрика. Минск: Беларусь, 1981. – с. 9-10.
2. Соммэр, Д.С. Мораль XXI века. / Д.С. Соммэр, – М.: Кодекс, 2018 – 480 с.

**STUDY OF PECULIARITIES OF ELECTRIC ACTIVITY OF BIOLOGICAL STRUCTURES IN
THE FIELD OF PUNCTURAL POINTS (BAP)**

Belyanin A. N.¹, Sitanov D. V.²
Ivanovo state university of chemical and technology
Russia, Ivanovo

¹*e-mail: sobaka9045@gmail.com*

²*e-mail: sitanov@isuct.ru*

Abstract. The main objective of this study was to show, based on primary experimental data, the possibility of studying the electrical conductivity of complex self-organized living biological structures using the human punctuation system. As part of this work, statistical studies of the electrical activity of biological active points (BAT) were conducted. The reactive nature of electrical conductivity of certain areas of human skin is shown, and a method for studying the mechanisms of electrical conductivity of biological structures based on experimental determination of the lifetime of charge carriers detected in BAT is proposed.

Keywords: biopotential, electrical conductivity, channels, reactivity, meridians, BAP, biological active points.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ВИН

Гниломедова Н.В.¹, Гавриш В. М.², Чайка Т.В.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Всероссийский национальный научно-исследовательский институт
виноградарства и виноделия «Магарач» РАН
298600, Россия, Республика Крым, г. Ялта, ул. Кирова, 31

²Научнообразовательный центр «Перспективные технологии и материалы»
Севастопольский государственный университет
ул. Университетская 33, 299053, Севастополь, Россия
e-mail: 231462@mail.ru

Аннотация. Одной из причин появления кристаллического осадка в винах является образование малорастворимых соединений – битартрата калия и тартрата кальция. Своевременная диагностика осадка позволяет установить причины дестабилизации вин и принять соответствующие технологические меры по его устранению. Одним из современных высокотехнологичных методов анализа твердых материалов является сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), позволяющая достоверно установить природу и строение исследуемых веществ. Целью данной работы являлась отработка режимов пробоподготовки кристаллического осадка вин и установление оптимальных параметров метода СЭМ для исследования кристаллов. В результате поисковых работ установлено, что оптимальным является трехкратное промывание выделенного осадка этиловым спиртом с дальнейшим просушиванием на воздухе на слое фильтровальной бумаги при комнатной температуре. Подготовленный препарат сохраняет свои свойства в течении нескольких дней. Показано, что использование СЭМ при исследовании осадков позволяет детально проанализировать морфологию кристаллов. Полученные данные необходимы для дальнейшего изучения кристаллов виннокислых солей, образовавшихся в винах, а также для исследования влияния веществ, препятствующих развитию кристалла или ускоряющих кристаллическую дестабилизацию вина. Результаты научных разработок будут положены в основу системы управления качеством вин, а также включены в учебные курсы Севастопольского государственного университета.

Ключевые слова: битартрат калия, тартрат кальция, пробоподготовка.

Виноград, являясь биологическим объектом, содержит большое количество метаболитов, подвергающихся сложной трансформации в биотехнологическом процессе брожения под действием ферментов дрожжевых клеток. Вино можно рассматривать как очень сложный водно-спиртовой раствор, содержащий органические и неорганические катионы и анионы. Образование сложных комплексов со временем приводит к формированию помутнений вина и формированию коллоидных и кристаллических осадков, что согласно нормативной документации, недопустимо в готовой продукции. Однако большинство реагирующих ионов, способных давать не- или малорастворимые вещества, находятся в незначительной концентрации, что определяет низкую скорость химических реакций. Таким примером является взаимодействие между катионами калия и кальция и анионами винной кислоты, приводящее к формированию кристаллических веществ [1]. Следует учитывать, что преобладающими являются калий (выше в 5-10 раз по сравнению с кальцием) и битартрат-анион (выше в 10-20 раз по сравнению с тартратной формой винной кислоты) [2], что обуславливает выпадение битартрата калия (КНТ) во всех случаях при производстве вин и значительно более редкую встречаемость кристаллов тартрата кальция (СаТ).

Известно, что кристаллизация виннокислого калия в значительной мере ингибируется коллоидными веществами самого вина либо внесенными препаратами на основе высокомолекулярных природных или синтетических веществ [3]. Это проявляется в значительном подавлении роста кристаллов и формировании их атипичной формы.

Одним из современных высокотехнологичных методов анализа твердых материалов является сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), позволяющая установить элементный состав и строение исследуемых веществ. Возможность применения данного метода для исследования состава коллоидных осадков вин показана в работе Н.М. Агеевой [4]. Исследование структуры кристаллов методом СЭМ, влияния на их образование различных компонентов эндо- и экзогенного происхождения позволит усовершенствовать диагностику причин дестабилизации вин в рамках мониторинга качества вина.

Учитывая, что на поверхности кристаллов, образовавшихся в вине, соосаждается большое количество водорастворимых веществ, перед микроскопированием требуется их предварительная очистка от сопутствующих компонентов, а также обезвоживание для повышения достоверности получаемой визуальной информации.

Целью данной работы являлась отработка режимов пробоподготовки кристаллического осадка вин и установление оптимальных параметров для исследования кристаллов методом СЭМ.

Объектом исследования являлся кристаллический осадок, сформировавшийся в сухих белых и красных винах. Экспериментальные образцы вин вырабатывались в условиях микровиноделия в лаборатории химии и

биохимии вина ВНИИВиВ «Магарач» (г. Ялта). Кристаллический осадок был выделен и проанализирован через 3 мес. с момента прекращения брожения. Хранение вина осуществлялось при температуре 14-16 оС в стеклянных баллонах объемом 3 л.

При выборе способа пробоподготовки в качестве растворителей для отмывки кристаллического осадка от компонентов вина использовали дистиллированную воду, водный раствор спирта (10 % об.), этиловый спирт-ректификат (96 % об.) при температуре 18-22 оС. В стеклянную пробирку помещали 1-2 г осадка, заливали испытуемой жидкостью в количестве 10-15 мл и тщательно встряхивали в течении 30 сек. Обработку окрашенного осадка, выделенного из красного вина, повторяли несколько раз до обеспечения бесцветности жидкой фракции. После промывания кристаллические осадки высушивались при комнатной температуре или в термощкафу при 30 оС; осадок помещали на стеклянную подложку или слой фильтровальной бумаги.

Первичная оценка морфологии кристаллов проводилась методом световой микроскопии с помощью микроскопа Микмед-5 (АО «ЛОМО», Россия) без покровного стекла. Наличие катиона кальция в составе кристаллов виннокислых солей устанавливали по специфической реакции с раствором серной кислоты, приводящей к быстрому образованию нерастворимого сульфата кальция; для калиевой соли характерно быстрое растворение в кислой среде [5].

Исследование проводили на базе научно-образовательного центра «Перспективные технологии и материалы» Севастопольского государственного университета на сканирующем электронном микроскопе PHENOMproX фирмы: Phenom–World B.V. (Нидерланды) с интегрированной системой энергодисперсионного анализа. Максимальное увеличение 150 000, разрешение 8 нм, ускоряющее напряжение 5, 10, 15 кВ. В качестве подложки для образца использовали двустороннюю липкую углеродную пластину.

Предварительно особенности внешнего строения кристаллов КНТ и СаТ нами были описаны методом световой микроскопии [5]. Было установлено, что для битартрата калия характерен значительный полиморфизм и широкая вариабельность размеров, для тартрата кальция – сохранение типичной кристаллической формы не зависимо от физико-химических особенностей вина.

В результате поисковых работ показано, что применение воды или водных спиртовых растворов приводит к частичному или полному растворению кристаллов битартрата калия, менее подвержены этому кристаллы тартрата кальция. Троекратное промывание выделенного осадка этиловым спиртом эффективно удаляет с поверхности кристаллов сосажденные фенольные вещества, что подтверждается отсутствием окрашивания жидкой фракции, при этом сохраняется морфология кристаллов.

Испытания различных режимов просушивания показали, что кристаллы лучше сохраняются при получении воздушносухой пробы при комнатной температуре; при более высокой температуре происходит быстрое разрушение поверхностного слоя. Фильтровальная бумага, поглощая часть раствора, ускоряет высушивание пробы. Следует подчеркнуть, что подготовленный осадок сохраняет свои свойства в течении нескольких дней, после чего кристаллы тартрата кальция, представляя собой кристаллогидрат, начинают утрачивать молекулярную воду, что проявляется в их растрескивании и утрате блеска; битартрат калия сохраняет структуру на протяжении более длительного времени, однако поверхность кристалла становится более ломкой.

Как показали морфологические исследования осадков вина методом СЭМ, микроснимки включений вина дают различную информацию (рис. 1 и 2).

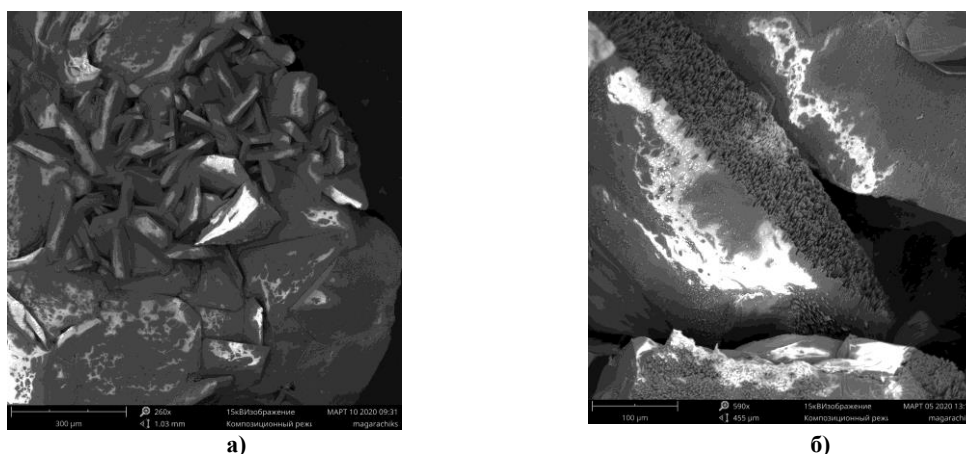


Рисунок 1 – Кристаллический осадок, выделенный из белых вин, при разном увеличении: а) - в 260 раз; б) – в 590 раз

Увеличение в 250-600 раз позволяет получить общее представление об особенностях морфологии кристаллов виннокислых солей (размер объекта – 100-1000 мкм). На рисунке 1 представлен осадок, образовавший конгломерат крупных кристаллов КНТ, сросшихся в произвольном порядке. В процессе производства вина такие кристаллы образуют прочную корку на дне емкости, что затрудняет дальнейшее их удаление. При более подробном рассмотрении заметно, что боковая поверхность кристалла представлена многочисленными выростами, что свидетельствует о сосаждении коллоидов вина, мешающих достраиванию

кристаллической решетки. Высокое разрешение дает возможность рассмотреть объекты менее 30 мкм, а также оценить качество поверхности – на фотографиях хорошо видны нарушения кристаллизации (шероховатости, сколы, расслоение) битартрата калия (рис. 2а) и гладкость граней тартрата кальция – крупный кристалл, имеющие правильную геометрическую форму в центре поля (рис. 2б).

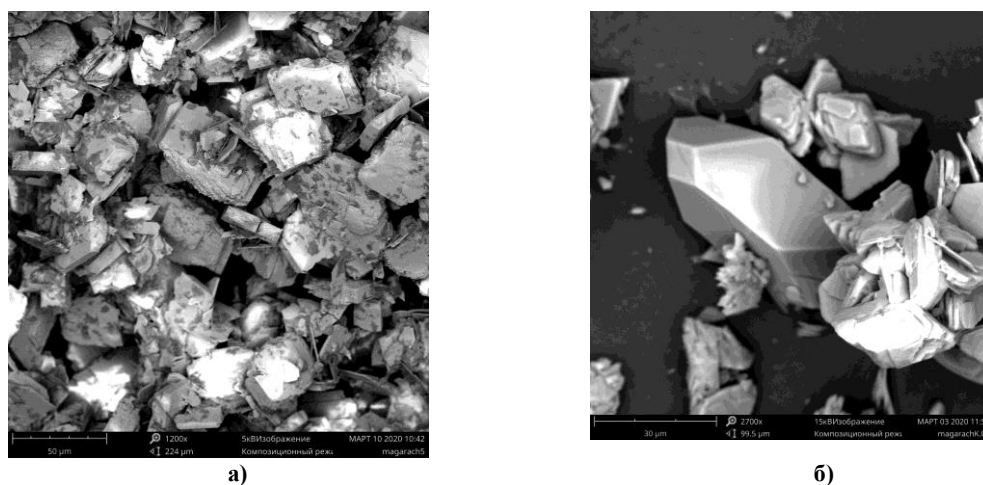


Рисунок 2 – Кристаллический осадок, выделенный из красных вин, при разном увеличении: а) – в 1200 раз; б) – в 2700 раз.

Таким образом, использование СЭМ при исследовании осадков позволяет детально проанализировать морфологию кристаллов. Полученные данные необходимы для дальнейшего изучения кристаллов виннокислых солей, образовавшихся в винах, а также для исследования влияния веществ, препятствующих развитию кристалла или ускоряющих кристаллическую дестабилизацию вина. Результаты научных разработок будут положены в основу системы управления качеством вин, а также включены в учебные курсы Севастопольского государственного университета.

Работа выполняется в рамках Государственного задания Минобрнауки России № 0833-2019-0024.

Литература:

1. Lasanta C., Gómez J. Tartrate stabilization of wines. Trends in Food Science and Technology, 2012, 28 (1), p. 52-59. DOI:
2. Гержикова В.Г., Аникина Н.С., Весютова А.В., Ермихина М.В., Рябинина О.В. Влияние соотношения компонентов на склонность столовых виноматериалов к кальциевым помутнениям. Магарач. Виноградарство и виноделие, 2020, 22.1(11), с. 69-72. DOI 10.35547/IM.2020. 22.1.014.
3. Lankhorst P.P., Voogt B., Tuinier R., Lefol B. Pellerin P., Virone C. Prevention of Tartrate Crystallization in Wine by Hydrocolloids: The Mechanism Studied by Dynamic Light Scattering. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65: 40, p. 8923-8929. DOI: 10.1021/acs.jafc.7b01854.
4. Агеева Н.М., Андреева В.Е. Экспресс-метод сканирующей электронной микроскопии для идентификации веществ, вызывающих коллоидные помутнения вин. Плодоводство и виноградарство Юга России, 2012, № 13 (1), с. 120-126.
5. Гниломедова Н.В., Червяк С.Н. Особенности форм кристаллов битартрата калия и тартрата кальция при естественной дестабилизации вин. Виноградарство и виноделие. Сб. науч. тр., TXLIX, 2020, с. 216-218.

PROSPECTS OF APPLICATION OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY FOR INVESTIGATION OF WINE CRYSTALLINE SEDIMENTS

Gnilomedova N.V.¹, Gavrish V.M.², Chayka T.V.²

¹Federal State Budget Scientific Institution All-Russian National Research Institute of Viticulture and Winemaking Magarach of RAS
31 Kirova Street, 298600 Yalta, Republic of Crimea, Russia

²Sevastopol State University,
Universitetskaya St., 33, Sevastopol, 299053, Russia
e-mail: vmgavrish@sevsu.ru, 231462@mail.ru

Abstract. One of the reasons for crystalline sediments in wines is the formation of insoluble compounds - potassium bitartrate and calcium tartrate. Timely diagnostics of sludge allows to identify the causes of destabilization of wines and take appropriate technological measures to eliminate it. One of the modern high-tech methods of analysis of solid materials is scanning electron microscopy (SEM), which allows to reliably

determine the nature and structure of the studied substances. The purpose of this work was to develop modes of sample preparation of wine crystalline deposits and to establish the optimal parameters of the SEM method for the study of crystals. As a result of the search work it was found that the optimal is threefold washing of isolated sludge with ethyl alcohol with further air drying on a layer of filter paper at room temperature. The prepared preparation retains its properties within a few days. It was shown that the use of SEM in the study of sediments allows a detailed analysis of the morphology of the crystals. The data obtained are necessary for further study of wine salt crystals formed in wines, as well as for the study of the effect of substances that inhibit the development of the crystal or accelerate the crystal destabilization of wine. The results of scientific developments will form the basis of the wine quality management system and will also be included in the training courses of Sevastopol State University.

Keywords: potassium bitartrate, calcium tartrate, sample preparation

Секция 4

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ /
ENVIRONMENTAL ASPECTS OF THE USE OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIESВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ФЕРРИТА МЕДИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Азимова Г.Р., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Исмаилов Э.Г.
Институт катализа и неорганической химии Национальной АН Азербайджана
AZ1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113
e-mail: ezimova2015@gmail.com

Аннотация: Методами «золь-гель» технологии с последующим горением и «керамического» синтеза с использованием также воздействия микроволнового излучения на процесс синтеза получены образцы феррита меди. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК и ЭПР спектроскопии, определены значения текстурных параметров по низкотемпературной адсорбции азота и исследованы каталитические свойства в реакции окислительной конверсии монооксида углерода. Показано, что на образцах, полученных золь-гель методом с горением уже при 250°C конверсия СО составляет 77%, и дополнительная микроволновая обработка этих образцов уменьшает конверсию до 36%. Установлено также уменьшение значения удельной поверхности (от 18 до 7.9 м²/г) для образцов, полученных методом золь-гель технологии с горением после микроволновой обработки образцов.

Ключевые слова: феррит меди, золь-гель метод, микроволновое излучение, удельная поверхность

Введение

Окисление окиси углерода (СО) в последние годы вызывает огромный интерес, прежде всего, с практической точки зрения в связи с его важностью для решения проблем техногенного загрязнения окружающей среды [1,2]. В настоящее время известны многочисленные каталитические системы окисления СО в СО₂ на основе благородных металлов, оксидов переходных и непереходных металлов, многокомпонентные системы со структурой перовскитов и шпинелей, ВТСП-материалов и т.п. [3,4]. Эту реакцию рассматривают также как модельную при изучении механизма гетерогенно-каталитических реакций. Перспективными катализаторами этой реакции рассматривают также ферриты-шпинели, которые демонстрируют хорошие показатели по окислению СО при низкой температуре [5,6]. Эти свойства зависят от химического состава и микроструктурных характеристик, которыми можно управлять в процессах изготовления и синтеза. Важным направлением исследований в этой области стала разработка различных технологий получения наноразмерных, наноструктурированных ферритовых материалов с заданными физическими и химическими свойствами. Сообщалось о различных методах синтеза наночастиц ферритов шпинелей, таких как шаровое измельчение, лазерная абляция, керамический метод с помощью обжига, соосаждение, золь-гель, гидротермальные методы и т.п. Различные неорганические и органические осаждающие реагенты были использованы для приготовления наночастиц ферритов определенного размера и формы [7-9].

В настоящей работе приводятся результаты тестирования образцов феррита меди, отличающихся условиями синтеза, в качестве катализаторов окисления СО.

Экспериментальная часть

Синтезированы образцы феррита меди по керамической технологии из оксида меди и магнетита и по золь-гель технологии с горением. В обоих методах для интенсификации керамического и золь-гель методов получения феррита использовано микроволновое излучение. В качестве прекурсоров для синтеза феррита по золь-гель методу с горением были использованы соли Fe(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O и органические реагенты. Водные растворы рассчитанных количеств солей и органического реагента, в качестве которого была использована лимонная кислота, перемешивали на магнитной мешалке с подогревом 1 час. Затем нагревали в сушильном шкафу, при температуре 130-150°C происходило возгорание (рис.1, а). Дальнейшую термическую обработку образовавшего порошка проводили в микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) с объемом резонатора 25 л при варьировании мощности магнетрона 300-800Вт с рабочей частотой 2450МГц. Еще одну серию экспериментов с сушкой пастообразного геля и его возгоранием проводили в микроволновой печи (рисунок 1, б).

Для синтеза феррита по керамической технологии, взятые в стехиометрических соотношениях оксид меди и магнетит Fe₃O₄, гомогенизировали перетиранием в форфоровой ступке с этиловым спиртом до полного высыхания (примено в течение часа). Затем полученную смесь помещали в кварцевый стакан и подвергали СВЧ обработке. Дифрактометр «D 2Phazer», ИК- спектрометр с фурье преобразованием и ЭПР спектрометр EMX-micro фирмы Bruker, Германия были использованы для определения фазового состава, оптических и магнитных характеристик синтезированных образцов, соответственно. Для определения удельной поверхности и исследования морфологии поверхности образцов были использованы, соответственно, прибор SORBI-

MS(Россия) и электронный сканирующий микроскоп **Hitachi TM-3000**. Каталитические свойства полученных образцов феррита меди в реакции окисления монооксида углерода в диоксид исследованы с использованием кварцевого реактора в проточном режиме при соотношении $\text{CO}:\text{воздух} = 1: (3-5)$, объемной скорости 6000-12000 час^{-1} , в интервале температур 100-350 $^{\circ}\text{C}$. Газофазные продукты реакции анализировали в режиме online с использованием хроматографа ЛХМ (Россия), в двух колонках с сорбентами СаА и полисорб-1. До проведения каталитических тестов полученные порошки феррита в количестве 1 грамма смешивали со связующим - алюмогелем, формовали в гранулы и сушили на воздухе. Дальнейшую термическую обработку проводили в сушильном шкафу и муфельной печи.

Результаты и их обсуждение

Внешний вид образцов феррита меди, полученных золь-гель методом с горением (1,а) и обработкой геля в микроволновом поле (1,б) представлен на рисунке 1.

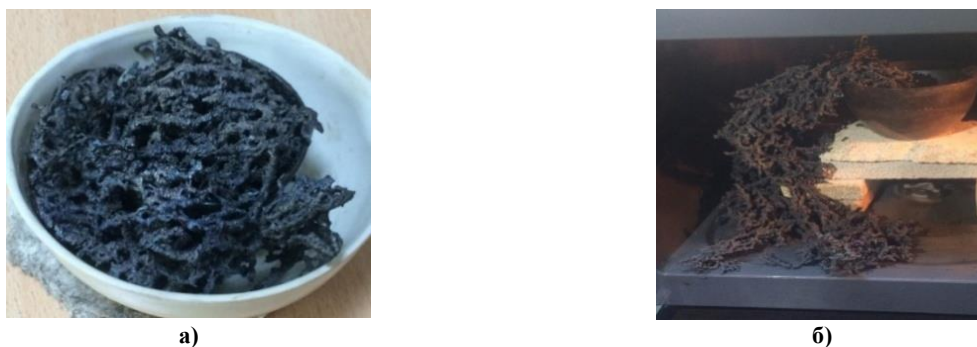


Рисунок 1 - Образцы феррита меди, полученные золь-гель методом с горением (а) и обработкой геля в микроволновом поле (б)

На рисунке 2 представлены электронные микрофотографии синтезированных разными методами образцов феррита меди после микроволновой обработки.

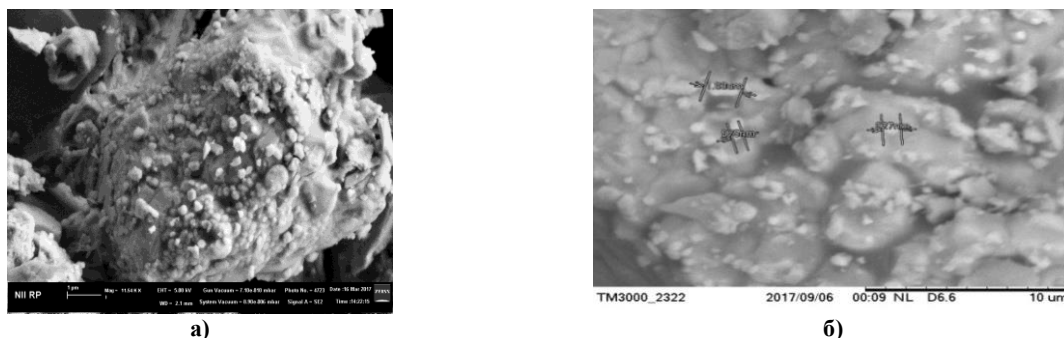


Рисунок 2 - Электронные микрофотографии образцов феррита меди, полученных «керамическим» синтезом из оксидов (а) и золь-гель методом с горением (б) после микроволновой обработки

Из рисунка 2 видно, что в обоих случаях частицы феррита представляют собой укрупненные агрегаты с размером частиц от сотен нанометров до десятков микрон, однако образец, полученный золь-гель методом с дожигом в поле СВЧ характеризуется образованием более однородных наночастиц и равномерным их распределением на поверхности крупных частиц.

На рисунке 3 приведены дифрактограммы образцов феррита меди, полученных методами: 1) «керамическим» - взаимодействием оксидов CuO и Fe_3O_4 , 2) золь-гель с горением и 3) золь-гель с горением и последующей микроволновой обработкой.

Рентгенофазовый анализ показал, что как в результате твердофазной реакции взаимодействия оксида меди с магнетитом, так и при синтезе по золь-гель технологии образуется феррит меди CuFe_2O_4 со структурой шпинели и кубической решёткой с пространственной группой $\text{Fd}3\text{m}$, $Z=8$ [10]. В указанных условиях проведения синтезов наряду с ферритом меди в дифрактограммах обнаруживаются оксиды железа (гематит) и меди, о чем свидетельствуют соответствующие рефлексы (рис. 3, а-в), т.е. реакция не идет до конца. Дожиг этих образцов в муфельной печи в течение нескольких часов позволяет значительно уменьшить содержание примесных оксидов. Применением микроволновой обработки (в течении ~2-х мин.) удается заметно ускорить этот процесс. При твердофазном синтезе общее время реакции с промежуточным перетиранием составляет при мощности магнетрона 800 Вт всего 8-10 минут.

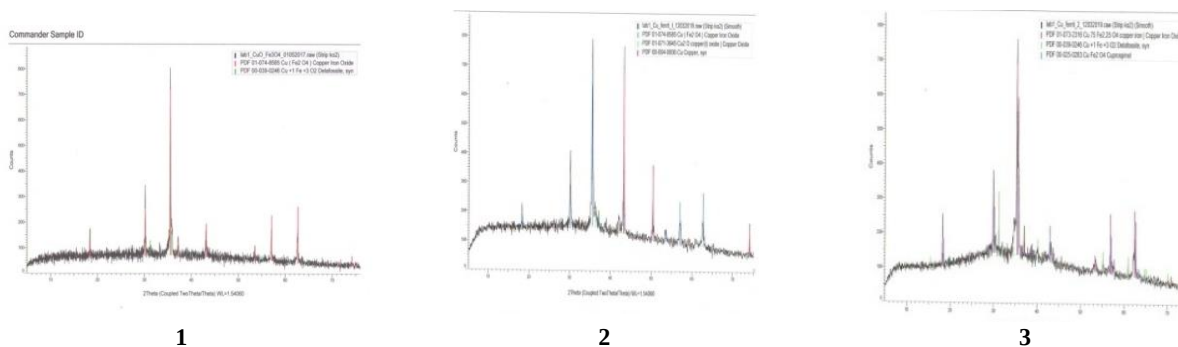


Рисунок 3 - Дифрактограммы образцов феррита меди, полученных методами: 1) «керамическим» - взаимодействием оксидов CuO и Fe_3O_4 , 2) золь-гель с горением и 3) золь-гель с горением и последующей микроволновой обработкой

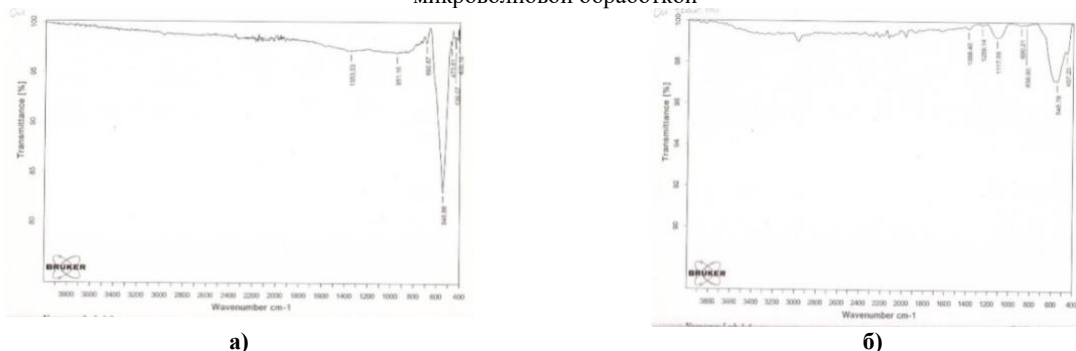


Рисунок 4 - Инфракрасные спектры образцов феррита меди, полученных методом золь-гель технологии и зарегистрированные при комнатной температуре: а) до и б) после реакции

Для указанных образцов в спектральном диапазоне от 400 до 1100 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения (436,07; 473,61; 546,86; 692,87; 951,16 и 457,20, 548,78, 838,90, 890,21, $1117,61 \text{ cm}^{-1}$), обусловленные решеточными колебаниями М–О- и М–ОН–связей [11,12]. На рис.4. приведены ЭПР спектры образцов феррита меди, полученных золь-гель методом (а) и микроволновой обработкой (б). Полученные спектры ЭПР характерны для образцов, проявляющих ферримагнетизм [13]. Отметим, что как исходные оксиды – оксид меди (II) CuO , магнетит Fe_3O_4 , так и феррит меди, образующийся в результате синтеза являются магнитными материалами с широким спектром магнитных свойств (от ферро (ферри)- магнетизма до суперпарамагнетизма (в зависимости от размера частиц) и антиферромагнетизма). Интенсивность, ширина, значения g- факторов наблюдаемых сигналов существенным образом зависят от метода приготовления образцов.

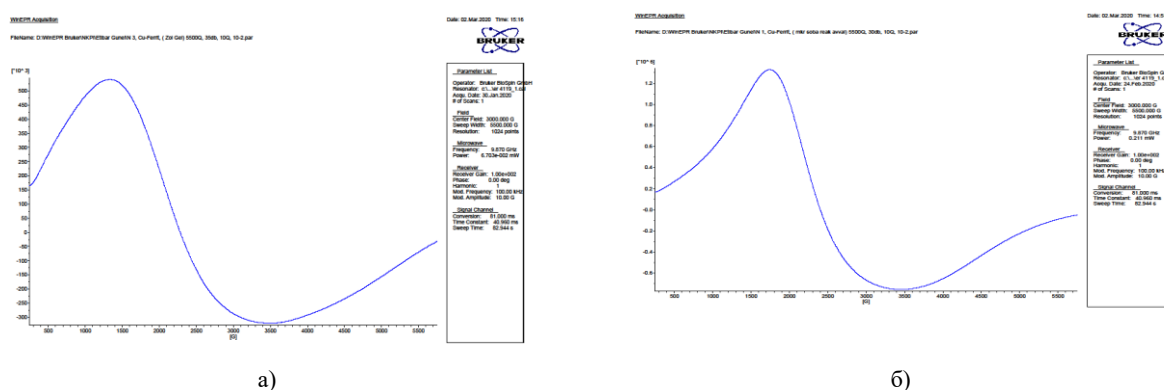


Рисунок 5 - Спектры ЭПР образцов феррита меди, полученных золь-гель методом (а) и микроволновой обработкой (б)

Определение удельной поверхности образцов показало, что микроволновая обработка приводит к уменьшению удельной поверхности феррита по сравнению с образцами, полученными при горении геля и составляют соответственно 18 и $7.9 \text{ m}^2/\text{g}$.

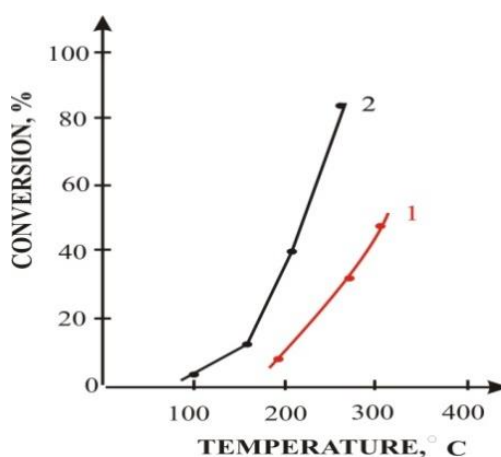


Рисунок 6 - Зависимость конверсии CO на образцах феррита меди, синтезированных «золь-гель» методом с горением от температуры проведения реакции в случае применения (1) и не применения микроволновой обработки (2). Условия проведения реакции: CO: воздух =1:3 (мол.), об.ск. 10000 час⁻¹

Из рис. 6 видно, что образцы, полученные с применением микроволновой обработки менее активны в конверсии CO, что, связано, прежде всего, изменением текстурных характеристик, а также фазового состава, магнитных свойств образцов при микроволновой обработке. Согласно рентгенограмме, наряду с ферритом при золь-гель синтезе с горением образуется также оксид меди и происходит также восстановление меди. Были поставлены опыты с индивидуальным оксидом меди, также полученным по золь-гель технологии. Эти опыты, однако, не подтверждают прямую связь активности ферритов с большим содержанием оксидной фазы. Так, на оксиде меди при 250 °C конверсия составляет всего 81%, в то время как на образце феррита меди уже при температуре 230°C конверсия достигает 100%.

Результаты окисления CO показывают, что при золь-гель способе получения феррита меди дальнейшая термическая обработка геля (горение, микроволновая обработка полученного порошка после горения геля и микроволновая обработка геля) влияет на каталитическую активность полученных ферритов. Так, на феррите меди после микроволновой обработки геля конверсия CO в CO₂ составляет 56% при температуре 400°C. А на образце, полученном золь-гель методом с горением уже при 250°C конверсия составляет 77%, дополнительная микроволновая обработка уменьшает конверсию до 36%. Вероятно, можно заключить, что изменение текстурных параметров, морфологии поверхности, фазового состава, магнитных свойств образцов при микроволновой обработке в совокупности влияет на каталитическую активность феррита меди.

Литература:

1. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. *ChemCatChem*, 2011, vol. 3, pp. 24-65.
2. Soliman N.K. Factors affecting CO oxidation over nanosized materials: A review. *J. of Materials Research and Technology*. 2019, vol.8(2), pp. 2395-2407.
3. Aniz C.U., Nair T.D.R. A study on catalysis by ferros spinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide. *Open J. Phys. Chem.*, 2011, vol.1 (3), pp. 124-130.
4. Amini M., Kafshdouzani M.H., Akbari A., Gautam S., Shim C.H., Chae K.H. Spinel copper ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and catalytic activity. *Appl. Organomet. Chem.*, 2018, vol.3(9), pp. 4470-4478.
5. Dey S., Dhal G.C., Mohan D., Prasad R. Low-temperature complete oxidation of CO over various manganese oxide catalysts. *Atmos. Pollut. Res.*, 2018, vol.9, pp. 755-763.
6. Xanthopoulou G.G., Novikov V.A., Knysh Y.A., Amosov A.P. Nanocatalysts for low-temperature oxidation of CO: Review. *Eurasian Chem. Technol. J.*, 2015, vol. 17, pp. 17-32.
7. Tedjieukeng H. M. K., Tsobnang P. K., Fomekong R. L., Etape E. P., Joy P.A., Delcortee A., Lambia J. N. Structural characterization and magnetic properties of undoped and copper-doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by the octanoate coprecipitation route at very low doping concentrations. *RSC Adv.*, 2018, vol.8, pp. 38621-38630.
8. Njagi E.C., Chen C., Genuino H., Galindo H., Huang H., Suib S.L. Total oxidation of CO at ambient temperature using copper manganese oxide catalysts prepared by a redox method. *Appl. Catal. A*, 2010, vol.99, pp. 103-110.
9. Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф., Гасангулиева Н.М., Аскерова А.Г., Шакунова Н.В. Микроволновый синтез ферритов (Co, Ni, Cu, Zn). *Жур. прикладной химии*. 2018, том. 91, № 5, с. 679 – 687.
10. Kongkaew T., Sakurai K. Low-temperature synthesis of Cubic Phase CuFe₂O₄ Powder. *Chemistry Letters*, 2017, vol. 46(10), pp.1493-1496.
11. Kar M. K. A., Manteghi F., Fazaeli R., Ghahari M. The effect of cationic surfactant on the structure, morphology and optical band gap of ferrites synthesized by a microwave sol-gel auto-combustion method. *Nanochem Res*, 2017, vol 2(2), pp. 159-165.

12. Naresh U., Kumar R.J. Structural, Optical, Magnetic Properties of CuFe_2O_4 , BaFe_2O_4 Nano-Particle Synthesized via Hydrothermal Synthesis. *i-Manager's J. on Material Science*, 2019, vol.7(3), pp. 8-15.

13. Liu B.L., Fu Y.P., Wang M.L. Magnetic and catalytic properties of copper ferrite nanopowders prepared by combustion process. *JNanosci.Nanotechnol.* 2009, vol. 9(2), pp. 1491-1495.

INFLUENCE OF THE METHOD OF PREPARATION ON CATALYTIC PROPERTIES OF COPPER FERRITE IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION

Azimova G.R., Zulfugarova S.M., Aleskerova Z.F., Ismailov E.H.
Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences,
Baku AZ1143, H.Cavid Ave., 113
e-mail: ezimova2015@gmail.com

Abstract. Copper ferrite samples were obtained by the methods of "sol-gel" technology followed by combustion and "ceramic" synthesis using the influence of microwave radiation on the synthesis process. The obtained samples of copper ferrite were characterized by X-ray phase analysis, IR and EPR spectroscopy, the texture parameters were determined from low-temperature nitrogen adsorption, and the catalytic properties in the oxidative conversion reaction of carbon monoxide were studied. It has been shown that, on samples obtained by the sol-gel method with combustion already at 250° C, the CO conversion is 77%, and additional microwave treatment of these samples reduces the conversion to 36%. A noticeable change in the texture characteristics of the samples and a decrease in their specific surface area (from 18 to 7.9 m²/g for samples using the sol-gel method with combustion) was established during microwave processing of samples. It was shown that, after microwave processing of the gel on copper ferrite samples, the conversion of CO to CO₂ is 56% at a temperature of 400°C.

Keywords: copper ferrite, sol-gel method, microwave radiation, XRD, FTIR, EPR, specific surface, CO oxidation

ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ НАНОЧАСТИЦ ОТХОДОМ ЭНЕРГЕТИКИ

Николаева Л. А., Хуснутдинова Э. М.

Казанский государственный энергетический университет

420066, РТ, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ

e-mail: rr-088@mail.ru

Аннотация. В статье представлен сорбционный материал, состоящий из наночастиц для очистки газовых выбросов. Для очистки газовых выбросов используется гранулированный сорбционный материал на основе отхода энергетики - карбонатного шлама химводоподготовки Казанской ТЭЦ-1. Исследованы сорбционные свойства нового материала в зависимости от массового и объемного соотношения связующих компонентов. Получены кинетические кривые адсорбции диоксида серы гранулированным сорбционным материалом при разных температурах. Предложены пути использования нового сорбционного материала на основе карбонатного шлама для очистки газовых выбросов.

Ключевые слова: карбонатный шлам, гранулированный сорбционный материал, диоксид серы, наночастицы, отход производства.

На промышленных предприятиях образуется большое количество вредных газовых выбросов (ГВ), загрязняющих атмосферный воздух. К таким ГВ относятся оксид углерода, диоксид серы, оксид азота и другие. Одним из вредных веществ, оказывающий отрицательное воздействие на окружающую среду является диоксид серы (SO_2). Он относится к III классу опасности. Согласно санитарно-гигиеническому законодательству РФ в атмосферном воздухе должны быть обеспечены следующие предельно-допустимые концентрации (ПДК) диоксида серы (SO_2): максимально разовая – $0,5 \text{ мг/м}^3$, среднесуточная – $0,05 \text{ мг/м}^3$, в помещении (рабочая зона) – 10 мг/м^3 [1]. Диоксид серы токсичен. При утечке содержимого очень быстро достигается опасная концентрация этого газа в воздухе. При концентрации $0,03...0,05 \text{ мг/л}$ раздражает слизистые оболочки, дыхательные органы, глаза.

Для очистки газовых выбросов используют различные сорбционные материалы: активированный уголь, цеолиты, силикагель и др. [2]. В научно - исследовательской работе [3] для очистки ГВ предлагается использовать сорбционный материал, состоящий из наночастиц, разработанный на основе отхода производства. Таким отходом производства является карбонатный шлам химводоподготовки. Наличие органических соединений в шламе определяли методом хромато-масс-спектрометрии. Исследования проводились в лаборатории Института органической и физической химии им. Арбузова, где получены следующие характеристики шлама:

- размеры пор – от $0,5$ до 10^4 нм ;
- насыпная плотность – 560 кг/м^3 ;
- суммарный объем пор – $0,375 \text{ см}^3/\text{г}$;
- диаметр рабочей фракции $0,05 - 1,40 \text{ мм}$;
- содержание органического углерода – 11% ;
- гуминовые вещества – 12% от общей массы образца;
- влажность шлама – 3% ;
- зольность – 89% [4].

В технологиях очистки газовых выбросов промышленных предприятий применяют адсорберы с зернистой загрузкой. Поэтому для уменьшения гидравлического сопротивления в слое, через который пропускаются газовые выбросы, адсорбенты изготавливают в виде гранул [5,6].

Для получения нано гранул мелкодисперсный шлам с размером частиц от $0,09$ до $0,5 \text{ мм}$ смешивается с жидким натриевым стеклом при массовом и объемном соотношении $2:1$, соответственно. Данное соотношение подобрано экспериментальным путем. При меньшем соотношении происходит неполное пропитывание шлама жидким натриевым стеклом, адсорбционная емкость падает; при большем соотношении адсорбционная емкость увеличивается не значительно и происходит перерасход связующего. Далее смесь доводится до однородной массы, окатывание производится вручную. Новый гранулированный сорбционный материал на основе отхода энергетики, получил аббревиатуру ГРСМ. На рисунке 1 представлены результаты исследования сорбционных свойств ГРСМ к SO_2 от массового и объемного соотношения шлама и жидкого натриевого стекла.

При изготовлении гранул с использованием жидкого натриевого стекла весьма важен темп нагревания. Если давление насыщенного пара в глубинных слоях жидкого натриевого стекла окажется выше атмосферного давления, то произойдет вспучивание материала. Этим явлением пользуются для получения пористых материалов, резко снижая внешнее давление в нагретой системе в той стадии, когда жидкое стекло еще сохраняет пластичность. Такой же результат получается при быстром повышении температуры после гранулирования жидкого стекла, так как существует значительный градиент влажности материала от поверхности к центру гранулы.

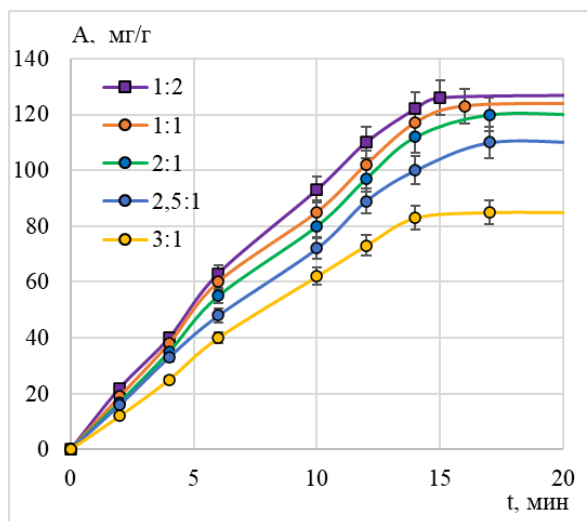


Рисунок 1 – Исследование сорбционных свойств ГРСМ от массового и объемного соотношения шлама и жидкого натриевого стекла

Чтобы получить сорбционный материал, обладающий наибольшей сорбционной емкостью, необходимо определить условия формования гранул. Для этого проводится исследование зависимости удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама.

Для проведения эксперимента подготавливаются гранулы карбонатного шлама размером 1-3,5 мм. Температура обработки варьируется от 200 до 450 °С с шагом 50 °С. Термообработка проводится в муфельной печи «МФ-10» с электронным блоком управления. Время термообработки составляет - 3 часа [7]. Результаты представлены в таблице 1 и рисунок 2. При температуре обработки 400 °С достигается предельное значение суммарного объема пор и удельной поверхности.

Таблица 1 – Изменение удельной поверхности от температуры обработки гранул шлама

T, °C	S _{уд} , м ² /м ³
20	240
200	392
250	470
300	560
350	667
400	720
450	725

Для определения удельной поверхности гранул ГРСМ использовался порометр «Сорби-М». Порометр определяет удельную поверхность сорбционного материала путем сравнения объемов газа азота (адсорбата), сорбируемого гранулами ГРСМ со стандартным материалом – силикагелем. Гранулированный шлам имеет высокую пористость, что особенно важно при использовании его адсорбционных свойств в режиме пропускания газа.

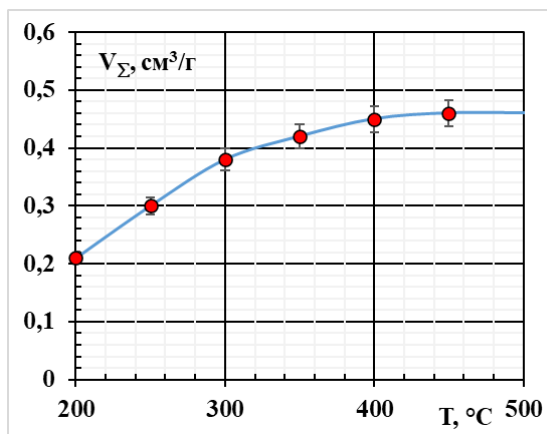


Рисунок 2– Зависимость суммарного объема пор гранул шлама от температуры обработки

Для изучения механизма процесса адсорбции SO_2 ГПСМ исследован процесс в статических условиях при разных температурах (293К, 313К, 323К, 333К). Кинетические кривые адсорбции ГПСМ при разных температурах и их логарифмический вид представлены на рисунке 3 а и б.

Кинетические исследования адсорбции ГВ гранулами ГПСМ подтвердил, что процесс адсорбции протекает в три стадии - подвод молекул сорбируемого вещества к поверхности сорбента (внешняя диффузия), акт адсорбции и диффузия внутри зерен сорбента (внутренняя диффузия). Скорость протекания процесса определяется диффузией в соответствии с принципом лимитирующей стадии. В работе получена кинетические зависимости при разных температурах $A=f(t)$, где A - величина адсорбции, достигнутая к моменту времени t .

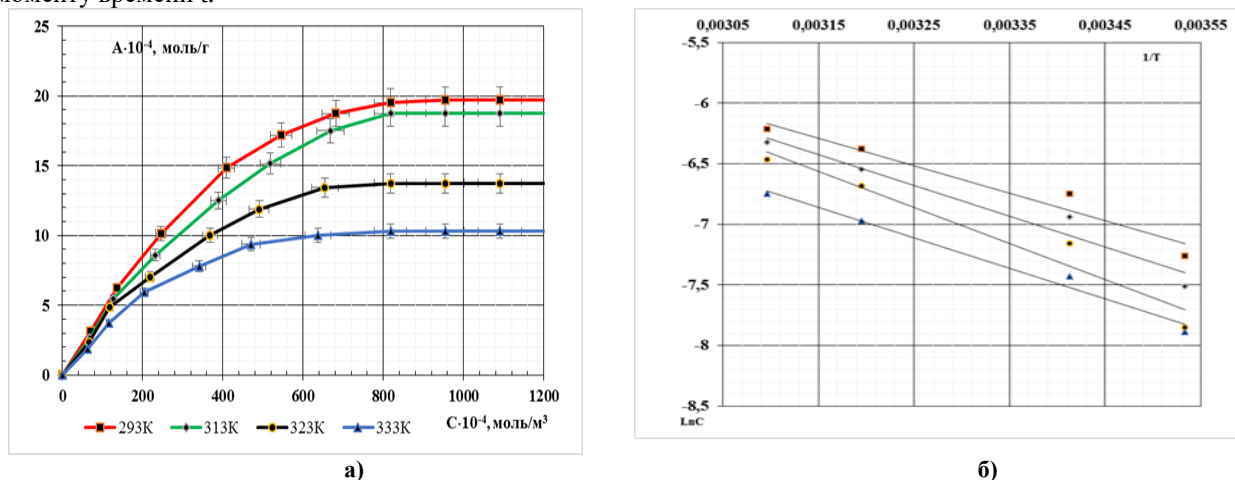


Рисунок 3 – Кинетические кривые адсорбции ГПСМ при разных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

Адсорбционное равновесие устанавливается в течение 4 ч, при этом равновесная концентрация составляет 0,0055 моль/дм³ (1,7 мг/дм³). На восходящем участке кинетической кривой скорость адсорбции максимальна, на горизонтальном стремится к нулю. Адсорбция рассматривается как псевдохимическая реакция, протекающая на поверхности раздела фаз. Графики показывают, что с увеличением температуры уменьшается адсорбционная емкость что является не активированной адсорбцией и подтверждает физическую природу сил.

Внедрение разработанного нового сорбционного материала состоящего из наночастиц возможно для очистки газовых выбросов на промышленных предприятиях химического, нефтехимического комплексов.

Низкая стоимость адсорбционного материала на основе шлама химводоподготовки, доступность, возможность регенерации, позволяют использовать его для очистки газовых выбросов с минимальными затратами и наибольшей эффективностью.

Литература:

1. Шмиголь И.Н., Олышанский Ю.П. Сероочистка дымовых газов тепловых электростанций: Учебно-методическое пособие. М.: ИУЭ ГУУ ИПКгосслужбы, 2006. 96 с.
2. Толмачев, А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. Монография. - Москва, Издательская группа «Граница», 2012. - 241 с.
3. Nikolaeva L.A., Khusnutdinov A.N. A study of the absorption of nitrogen oxides from the boiler flue gases // Thermal Engineering. 2018.Vol. 65. Iss. 8. pp. 575-579.
4. Хуснутдинов, А.Н. Адсорбционная очистка дымовых газов котельной карбонатным шламом ТЭС / А.Н. Хуснутдинов, Л.А. Николаева // XI Международная научно-техническая конференции «Гидроэнергетика. Гидротехника. Новые разработки и технологии»: материалы докладов- Санкт-Петербург: СПбПУ, 2017. - С. 178.
5. Семакина, О.К. Выбор способа гранулирования адсорбентов из отходов производства / О.К. Семакина, Ю.С. Якушева, А.А. Шевченко // Фундаментальные исследования. 2013. №8-3. с. 720-725.
6. Чудинова О.А. Гранулирование золошлаковых отходов ТЭЦ методом окатывания О.А.Чудинова, М.В. Сыромятникова, В.З.Пойлов, Э.Г.Сидельникова, П.В. Серый// Вестник пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнологии. – 2009.–Т 10.– с.78-84.
7. Терехова, М.В. Исследование адсорбционных закономерностей анионов на поверхности красного шлама / М.В. Терехова, С.М. Русакова // Известия МГТУ «МАМИ». 2013. № 3, Т. 1. с. 147-151.

CLEANING OF GASE MISSIONS FROM INDUSTRIAL ENTERPRISES FROM NANOPARTICLES BY ENERGY WASTE

Nikolaeva L. A., Khusnutdinova E. M.
Kazan state power engineering University
420066, RT, Kazan, Krasnoselskaya str., 51, KGEU
e-mail: rr-088@mail.ru

Abstract. The article presents a sorption material consisting of nanoparticles for cleaning gas emissions. To clean gas emissions, granulated sorption material is used based on energy waste - carbonate sludge of chemical water treatment at Kazan CHPP-1. The sorption properties of the new material are studied depending on the mass and volume ratio of the binding components. Kinetic curves of adsorption of sulfur dioxide by granular sorption material at different temperatures are obtained. The ways of using a new sorption material based on carbonate sludge for cleaning gas emissions are proposed.

Keywords: carbonate sludge, granular sorption material, sulfur dioxide, nanoparticles, production waste.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Николаева Л. А., Аджигитова А. А.

Казанский государственный энергетический университет

420066, республика Татарстан, город Казань, Красносельская улица, 51

e-mail: aigul-83@mail.ru

Аннотация. В статье показана актуальность проблемы вторичного использования органических отходов. Рассмотрены исследования по адсорбционной очистке сточных вод от ионов меди органическими отходами дилерской компании по доставке пищевых продуктов. Построена изотерма адсорбции. По результатам исследований были сделаны выводы о целесообразности предварительного использования в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора и использовании полученной золы в качестве адсорбента ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: сточные воды, органические отходы, сорбционный материал, ионы тяжёлых металлов

Деятельность многих промышленных предприятий часто приводит к загрязнению окружающей среды сточными водами, содержащими в своём составе вредные вещества, оказывающие и в небольших количествах довольно серьёзное негативное воздействие на здоровье человека и состояние биосферы в целом [2].

Важной экологической проблемой является загрязнение поверхностных вод ионами тяжелых металлов, токсическое воздействие которых на живые организмы приводит к нарушению протекания ферментативных реакций [1].

Одним из распространённых способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов являются сорбционные и ионообменные методы. В связи с этим возрастает необходимость получения наиболее дешёвых сорбентов с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками. [2].

Особый интерес представляют сорбенты, изготовленные из вторсырья. Такие материалы могут решить комплексную проблему очистки воды и утилизации отходов.

За последние 10-15 лет были изучены сорбционные свойства большого количества различных отходов производства и потребления, как в исходном виде, так и модифицированных.

Сырьё, применяемое для сорбции ионов тяжелых металлов, представлено неограниченным набором различных материалов растительного происхождения – шишками, опилками, листьями, семенами, плодами и стеблями различных растений, корой лиственных и хвойных пород деревьев, жмыхами и шротами, скорлупой орехов, шелухой, свекловичным жомом, кожурой фруктов, соломой, травянистыми и водными растениями, торфом. А также илом, морскими водорослями, биомассой бактерий, дрожжей; грибов, и др. [2].

Сегодня большое количество отходов органического происхождения образуется не только на стадии производства, но и на стадии реализации пищевых продуктов. На рынках, в магазинах, компаниях по доставке продуктов питания ежемесячно образуются тонны отходов из продуктов, потерявших потребительские свойства. Такие отходы, как правило, вывозятся на свалки и полигоны что, естественно, сопровождается как экологическим ухудшением окружающей среды, так и существенными экономическими потерями от упущенных возможностей переработки вторичных материальных ресурсов, извлекаемых из отходов [3].

По статистике, органические отходы, попадающие на свалку, по интенсивности являются третьим источником выделения парниковых газов, влияющих на изменение климата. Процесс распада биоразлагаемых продуктов происходит на свалках в условиях нехватки кислорода и сопровождается выделением свалочного газа, который в свою очередь состоит из метана (CH_4), углекислого газа (CO_2) и азота (N_2) [4].

Дилерская компания ООО «Глобал Групп» специализируется на доставке продуктов питания в столовые, кафе, рестораны и другие предприятия общепита. Это, как правило, продукты, в дальнейшем используемые для приготовления пищи для посетителей. В процессе деятельности компании ежемесячно образуется около 25 тонн отходов органического происхождения. Это некондиционные продукты и продукты, потерявшие потребительские качества (поврежденные микроорганизмами).

Анализ состава отходов ООО «Глобал Групп» показал, что основную массу отходов (92,5%) составляют зелень, овощи и фрукты.

В качестве первичной переработки нами было выбрано использование органических отходов в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора. Полученную после сжигания золу планируется использовать в качестве адсорбента тяжелых металлов.

В качестве примера рассмотрим эксплуатацию котла-утилизатора, работающего на твердых отходах, АО «Марийский целлюлозно-бумажный комбинат».

Были произведены расчеты котла-утилизатора и токсичности образовавшейся золы. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Для проведения экспериментальных исследований нами были взяты овощи, фрукты, зелень, потерявшие потребительские свойства (частично пораженные грибом плесени). Материал измельчался и высушивался в течение двух недель при температуре от 0 до $+10^\circ\text{C}$.

Полученный материал высушили при температуре 105-110 °С до постоянного веса. Измельчили и просеяли до размера от 0,01 до 0,09 мм.

Таблица 1 – Характеристики расчета котла-утилизатора ДКВр-10-13, переведенного на альтернативные виды топлива, АО «Марийский целлюлозно-бумажный комбинат» и токсичности золы

Характеристики расчета	Значение
Влажность топлива, %	3
Объем теоретически необходимого воздуха для сжигания 1 кг органических отходов, м ³ /кг	3,67
Действительный расход воздуха на 1 кг органических отходов, м ³ /кг	4,037
Массовый расход воздуха, кг/кг	4,74
Теоретический объем продуктов сгорания, м ³ /кг	4,27
Объем дымовых газов, выбрасываемых в атмосферу, м ³	1,32
Выбросы твердых частиц в дымовых газах, т/год (г/с)	24,44 (77,5)
Выброс оксидов углерода, т/год (г/с)	424,51 (1346,11)
Валовый выброс оксидов азота в пересчете на диоксид азота, т/год (г/с)	21,44 (67,99)
Валовый выброс оксидов серы в пересчете на диоксид серы, т/год (г/с)	2049,11 (6497,69)
КПД брутто котла, %	84,1
Общий расход топлива, кг/с	0,341
Расчетный расход топлива с учетом потери тепла от механической неполноты горения, кг/с	0,321
Степень опасности золы для окружающей среды	93,59 (класс опасности IV)

Для оценки адсорбционной способности материала по отношению к катионам меди нами были проведены исследования на модельных растворах меди $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 1000 мг/дм³. Исследования адсорбции ионов меди проводили в статическом режиме. Оценка адсорбционной способности сорбента по отношению к растворенным ионам меди проводилась с помощью изотермы адсорбции. Методом переменных навесок и постоянной концентрации получена изотерма адсорбции.

Одновременно в пять конических колб наливали 100 мл модельного раствора и добавляли навески разных масс. По истечении 6 часов перемешивания на магнитных мешалках отделяли от раствора с помощью бумажного фильтра и определяли концентрацию Cu^{2+} в фильтрате.

Полученная изотерма адсорбции представлена на рисунке 1.

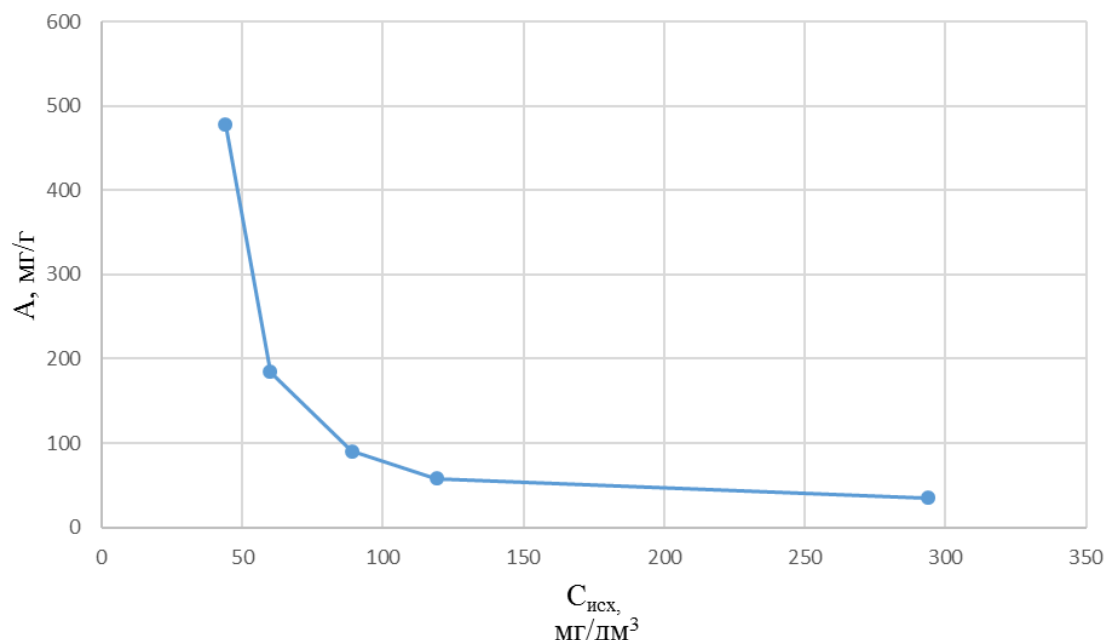


Рисунок 1 – Изотерма адсорбции ионов Cu^{2+} органическими отходами

Для промышленных предприятий важное значение имеет адсорбция растворенных тяжелых металлов, исследованная в динамических условиях.

В эксперименте используется модельный раствор с исходной концентрацией растворенных ионов меди 1,35 мг/дм³. Исследования проводили в фильтровальной стеклянной колонке с внутренним диаметром 2,5 см. Высота слоя загрузки составляет 20 см, масса – 54,38 г, скорость фильтрования – 3,5 м/ч.

Через загрузку СМ пропускаются равные объемы модельной смеси порциями по 1 дм³. «Проскок» фиксируется на уровне 0,005 мг/дм³ и появляется в фильтрате при пропускании 163,62 дм³ смеси. Полное

насыщение сорбционного материала происходит при пропускании 210,38 дм³ смеси. Процесс сорбции прекращали, когда концентрация ионов меди в фильтрате достигала значений концентрации на входе в фильтр.

Полученный после использования в качестве вторичного энергетического ресурса для котла-утилизатора продукт может найти применение в качестве адсорбента в гальваническом производстве, где образуются сточные воды, загрязненные тяжелыми металлами, представляющие большую опасность для окружающей среды и человека.

На сегодняшний день необходимы дальнейшие детальные исследования по изучению свойств отходов органического происхождения, в том числе и модифицированных, для использования их в качестве сорбентов при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Таким образом, к изучению процессов сорбции тяжелых металлов природными материалами из возобновляемого сырья органической природы проявляется большой интерес. Обуславливается это тем, что органические отходы являются перспективными и экономически выгодными сорбентами для очистки от ионов тяжелых металлов водных растворов, имеющих различный состав, начиная от сточных вод промышленных предприятий до природных вод и пищевых систем [2]. Также экономически выгодным является использование органических отходов в качестве энергетического ресурса.

Литература:

1. Митракова Т.Н. Применение материалов естественного происхождения для сорбционной очистки сточных вод от ионов меди (II). Дис. ... кандидата технических наук: 03.02.08 / Митракова Татьяна Николаевна; [Место защиты: Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина], Москва, 2017, 126 с.
2. Петухова Ю.Н., Ильина С.И., Фурсенко А.В., Носырев М.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью сорбентов. *Евразийский Союз Ученых (ЕСУ)*, 2019, №7(64), с. 51–54.
3. Соломин И.А. Организация системы управления муниципальными органическими отходами. *Природообустройство*, 2019, №2, с. 60-64.
4. Сопова М.Н., Воздействие несанкционированных свалок на компоненты окружающей среды (на примере г. Абакана). *Наукабезграниц*, 2019, №12 (40), с. 107-110.

USE OF CONSUMER WASTE IN WASTEWATER TREATMENT TECHNOLOGIES FROM HEAVY METAL IONS

Nikolaeva L. A., Adzhigitova A. A.
Kazan State Power-Engineering University
51 Krasnoselskaya street, Kazan, Republic of Tatarstan, 420066
email: aigul-83@mail.ru

Abstract. The article shows the relevance of the problem of recycling of organic waste. Studies on adsorption treatment of waste water from copper ions by organic waste of a food delivery company are considered. Adsorption was studied under static conditions. The adsorption isotherm is constructed and the oxidability is determined. Based on the research results, conclusions were made about the feasibility of pre-incineration of waste in a waste recovery boiler with energy production and the use of the resulting ash as an adsorbent of heavy metal ions.

Keywords: waste water, organic waste, sorption material, heavy metal ions.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФЕНОЛОВ ОТХОДОМ ЭНЕРГЕТИКИ

Николаева Л. А., Айкенова Н.Е.
 Казанский государственный энергетический университет
 420066, Российская Федерация, г. Казань,
 e-mail: nuriya.rk@gmail.com

Аннотация. Рассмотрена возможность адсорбционной очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих производств от фенолов модифицированным отходом энергетики - карбонатным шламом химводоподготовки (ХВП). Предложена технологическая схема очистки сточных вод от фенолов модифицированным карбонатным шламом, который является многотоннажным отходом энергетики на примере ТОО «Актобе нефтепереработка».

Ключевые слова: сточные воды, фенолы, доочистка сточных вод, гидрофобизация, сорбционный материал, адсорбент, карбонатный шлак.

Промышленные сточные воды химических, нефтехимических, нефтеперерабатывающих предприятий в своем составе имеют ряд загрязняющих веществ, в том числе ароматические соединения, в частности фенолы. Фенолы являются высокотоксичными веществами. В законодательном порядке санитарно-гигиенических норм утверждают и устанавливают предельно допустимые концентрации (ПДК) фенолов: ПДК в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 1 мг/м³, ПДК в воде - 0,001 мг/дм³ [1-3].

В современных промышленных масштабах существует значительный ряд методов очистки сточных вод от загрязнителей. Большее применение и рядом преимуществ обладает очистка методом адсорбции. промышленные адсорбенты, применяемые для очистки СВ имеют большую стоимость, примерно несколько сотен тысяч рублей за тонну. В связи с этим, все большее внимание уделяется разработке промышленных адсорбентов на основе отходов производства, которые имеют большое практическое и научное значение [4].

Рассмотрена принципиальная возможность адсорбции сточных вод адсорбентом, изготовленным на основе шлама химводоподготовки.

Влагоёмкость карбонатного шлама химводоподготовки составляет 57%, что подтверждает его высокую гидрофильную способность и низкую смачиваемость неполярными соединениями. С целью увеличения смачиваемости неполярными соединениями шлама разработан гидрофобный гранулированный сорбционный материал «ГрСМ-1».

В качестве гидрофобизатора была выбрана жидкость «Силор» – продукт химической деструкции кремнийорганических вулканизаторов в тетраэтоксилане при наличии раствора щёлочи, которая по своему химическому составу подобна кремнийорганическим гидрофобизирующим жидкостям.

Жидкое натриевое стекло является связующим веществом. Посредством окатывания и термообработки формируются гранулы диаметром 0,5–2,5 мм при 7000С в течении 60 мин. В зависимости от температуры обработки гранул адсорбента, для выбора оптимальных условий изготовления гранул материала проведены исследования зависимости суммарного объёма пор и удельной поверхности. Максимальное значение суммарного объёма пор и удельной поверхности достигается при температуре – 700 °С. Определение удельной поверхности гранул материала проводилось с помощью порометра «Сорби-М» путем сравнения объёмов газа – азота (адсорбат), сорбируемого гранулами стандартным сорбентом – силикагелем.

Таким образом, из гранулированного гидрофобного шлама получен сорбционный материал «ГрСМ-1»: термообработанный при 700 °С в течение 60 мин, в виде гранул диаметром от 0,5 до 2,5 мм, при соотношении 1:2 со связующим жидким натриевым стеклом, пропитан 5% водной эмульсией «Силор», и высушен до постоянной массы. Определены технологические характеристики полученных гранул материала (табл. 1).

Таблица 1 Технологическая характеристика «ГрСМ-1»

Характеристика	Значение
Размер частиц, мм	0,5–2,5
Насыпная плотность, рн, кг/м ³	670
Влажность, %	2,5
Удельная поверхность, м ² /г	64,9
Суммарный объём пор, см ³ /г	0,84
Водопоглощение, %	1,2
Адсорбционная ёмкость по йоду, %	7
Адсорбционная ёмкость по метиленовому голубому, %	20

Построена изотерма адсорбции по отношению к фенолу для определения сорбционной способности гранул «ГрСМ-1». Построенная изотерма адсорбции относится по V типу по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), подобный S-тип изотермы обычно встречается в присутствии микро- и мезопор, и описывается уравнением Фрейндлиха: $A = 0,28C_0,75$.

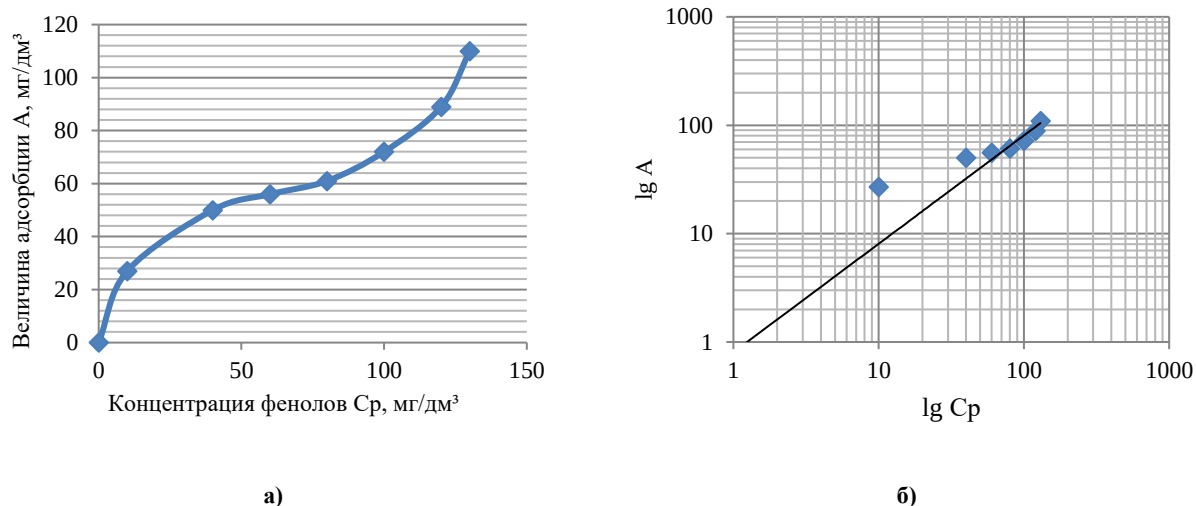


Рисунок 1 – Изотерма адсорбции фенола «ГрСМ-1» (а) и ее вид в логарифмических координатах (б)

Для определения времени достижения адсорбционного равновесия исследована кинетика процесса адсорбции фенола гранулами материала из модельных растворов, с фенолом концентрацией ($C_{\text{исх}} = 100 \text{ mg/dm}^3$). Время контакта гранул с модельным раствором 0,33; 0,66; 1; 2; 4; 5; 7 часов [10]. Установлено, что адсорбционное равновесие наступает через 3 часа контакта адсорбента с адсорбатом.

Для изучения механизма процесса адсорбции исследован процесс в статических условиях при различных температурах (293, 313, 323 и 333 К). Построены изотермы адсорбции фенолов гранулами «ГрСМ-1» (рисунок 2).

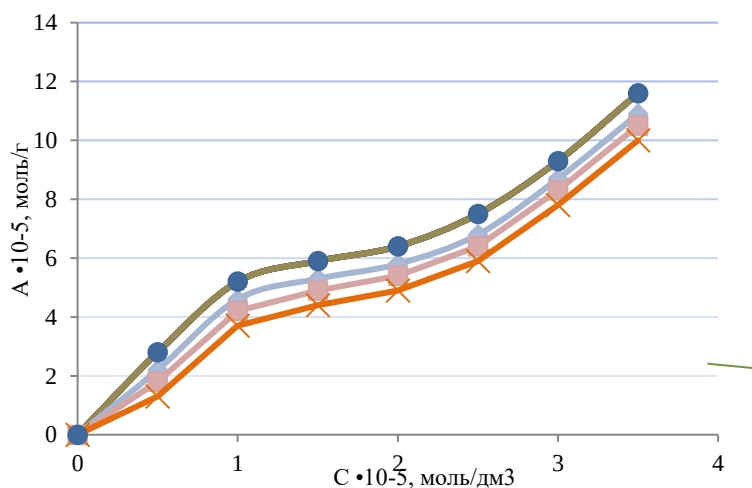
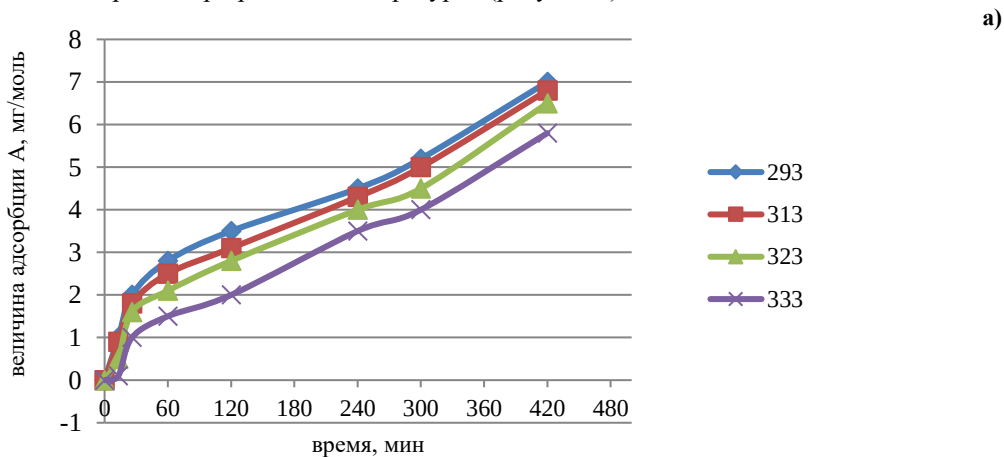
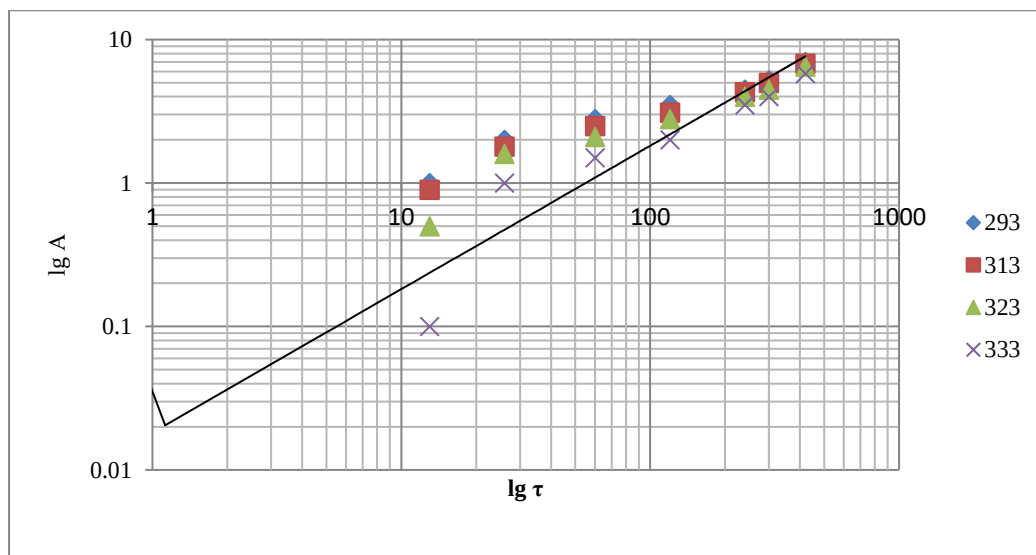


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции при различных температурных значениях

Исследована кинетика адсорбции фенолов при различных температурах. По полученным результатам построены кинетические кривые при разных температурах (рисунок 3)





б)

Рисунок 3 – Кинетические кривые адсорбции фенолов при различных температурах (а) и их логарифмический вид (б)

На восходящем участке кинетической кривой скорость адсорбции максимальна, на горизонтальном – стремится к нулю. Адсорбция рассматривается как псевдохимическая реакция, протекающая на поверхности раздела фаз. Расчет константы скорости адсорбции проводили по кинетическому уравнению, используя экспериментальные данные.

Для расчета технико-экономических показателей работы «ГрСМ-1» предложено его применение в системе очистки СВ ТОО «Актобе нефтепереработка». В системе очистки СВ от фенолов используется технологическая схема адсорбционной очистки сточных вод [11]. На очистных сооружениях ТОО «Актобе нефтепереработка» предлагается установка по очистки СВ, включающая в себя последовательно 5 этапов:

- 1) подготовка СВ;
- 2) адсорбционная очистка;
- 3) экстракция ацетофеноном;
- 4) регенерация экстрагента;
- 5) сброс СВ в канализацию.

Литература:

1. Sun X, Wang C, Li Y, Wang W, We J. Treatment Of Phenolic Waste-water By Combined Uf And Nf/Ro Processes. Desalination, 2015, №355:- pp. -68–74.
2. Уланова О.В., Салхофер С.П., Вюнш К. Комплексное Устойчивое Управление Отходами. Жилищно-Коммунальное Хозяйство: Учеб. Пособие. – М.: Издательский Дом Академии Естествознания, 2016. – 520 с.
3. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. Режим доступа: <http://www.dioxin.ru/doc/gn2.1.5.1315-03.htm> (Дата обращения: 01.08.2019 г.)
4. Franz M, Arafat HA, Pinto NG. Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. Carbon, 2000, №38- pp. 1807-1819.
5. 13. ГОСТ 24.271.26—74. Фильтры сорбционные угольные. Конструкция и основные размеры. Технические требования. М: Министерство тяжелого, энергетического и транспортного машиностроения, 1974-9 с.
6. Айкенова Н.Е., Николаева Л.А. Очистка промышленных сточных вод от фенолов. // Вопросы современной науки и практики университета имени В.И.Вернадского. №3 (73)/2019. – 9 С.
7. Лупейко, Т.Г. Исследование техногенного карбонатовосодержащего отхода для очистки водных растворов от ионов никеля (II) /Т.Г.Лупейко, Е.М. Баян, М. О. Горбунова // Журнал прикладной химии. – 2004. –Т. 77, №1. –С.87 – 91.
8. Николаева, Л.А. Очистка производственных сточных вод от нефтепродуктов модифицированными сорбционными материалами на основе карбонатного шлама / Л.А.Николаева, М.А. Голубчиков // Водоснабжение и санитарная техника. – 2016.– №7. – С. 51 – 58.
9. Шумяцкий, Ю.И. Адсорбционные процессы: учеб.пособие / Ю.И.Шумяцкий. – М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.
10. ПНДФ 14.1:2.4.182-02 Методика выполнения измерений массовой концентрации фенолов в пробах питьевых, природных и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюо-рат-02»
11. Шумяцкий, Ю.И. Адсорбционные процессы: учебное пособие. – М.: Изд-во РХТУ им. Менделеева, 2005. – 164 с.

WASTE WATER TREATMENT FROM PHENOLS BY ENERGY WASTE

Nikolaeva L.A., Aikenova N.E.
Kazan State Energy University
420066, Russian Federation, Kazan
nuriya.rk@gmail.com

Abstract. The possibility of adsorptive purification of industrial wastewater from oil refineries from phenols by a modified waste from the power industry - carbonate sludge of chemical water treatment (CWT) is considered. A technological scheme for the purification of wastewater from phenols with modified carbonate sludge, which is a large-tonnage waste from the power industry, is proposed on the example of LLP "Aktobe Oil Refinery".

Keywords: waste water, phenols, wastewater treatment, hydrophobization, sorption material, adsorbent, carbonate sludge.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ZnO В СИСТЕМАХ $C_6H_5OH - H_2O_2 - H_2O$

Измайлова С.Р. Изнаирова М. Д., Багуль Е. А., Вяткина О. В.
ФГАОУ ВО «КФУ имени В. И. Вернадского»
Проспект Академика Вернадского 4, Симферополь, Россия, 295007
e-mail: Safie-chemistry@mail.ru

Аннотация: В работе представлено исследование эффективности использования ZnO в качестве фотокатализатора в процессе окислительной очистки водных систем от фенола. В процессе очистки воды очень важна глубина очистки от органических поллютантов и экотоксикантов, вплоть до полной минерализации и именно фотокаталитический метод позволяет достичь этого результата. Оксид цинка, который является полупроводником с шириной запрещенной зоны ($E=3.37$ eV), активируется УФ – облучением, что приводит к формированию на его поверхности активных окислителей, радикальной и ион-радикальной природы. Источником таких активных форм могут быть как растворенный в воде кислород так и введенный в систему пероксид водорода. Были исследованы модельные системы, в которых варьировался состав и содержание окислителя (H_2O_2), катализатора, фенола. Произведено сравнение эффективности деградации фенола в системах под воздействием УФ – излучения и под видимым светом, при разном времени экспозиции. В результате были определены оптимальная масса катализатора ($m(ZnO)=0,5$ г) и время воздействия УФ излучения на систему ($\tau=10$ мин). Доказано увеличение эффективности деструкции фенола в водных окислительных системах $C_6H_5OH - H_2O_2 - ZnO$ под воздействием УФ-излучения ($80 \leq X, \% \leq 100$).

Ключевые слова: оксид цинка, фотокатализ, фенол, степень превращения.

Существует множество методов, которые разработаны с целью борьбы с загрязнениями природных и сточных вод [1;2]. Среди них высокой эффективностью выделяется фотокатализ. Известно огромное количество веществ фотокатализаторов, которые ускоряют различные реакции синтеза и разложения под воздействием света [3]. Среди фотокатализаторов можно выделить оксид цинка (ZnO), который обладает рядом уникальных свойств: экологическая безопасность, высокий квантовый выход процесса фотопреобразования, высокая поглощательная способность [4].

На фотоактивность ZnO влияют такие факторы как: pH, удельная площадь поверхности, допирование и дефекты структуры. Допирование оксида цинка производили неметаллами, благородными металлами и фотосенсибилизаторами. Одним из них являются порфирины, которые способны увеличивать поглощение света оксида цинка в видимой области [5].

Многие ароматические органические вещества являются экотоксикантами с высокой биодоступностью в водной среде. С целью устранения таких загрязнителей чаще всего используют окислительные методы очистки [6]. Но в процессе окисления ароматических веществ на промежуточных стадиях образуются вещества с еще большей токсичностью по сравнению с исходным субстратом [7], а благодаря фотокатализу можно достичь высоких степеней очистки. Поэтому представленная работа посвящена изучению фотокаталитической активности оксида цинка в водной системе $C_6H_5OH - H_2O_2$.

Материалы и методы

Для изучения кинетики каталитических процессов в модельных системах использовали оксид цинка (ZnO), хч. ГОСТ 10262_73.

В качестве субстрата – окислителя использовали пероксид водорода (производитель: «РОСБИО»), точную концентрацию которого устанавливали методом перманганатометрического титрования, УФ лампа безозоновая бактерицидная ЛБК-150Б Праймед, с покрытием из оксида титана, не пропускающим лучи с длиной волны менее 257 нм.

Для изучения модельных систем использовался субстрат - восстановитель перекристаллизованный фенол (чда, производитель: «ВИТАХИМ»). Концентрацию фенола в водных растворах определяли фотоколориметрически, по реакции с 4-аминоантипирином в присутствии катионов Fe^{3+} , ($pH = 10,0$, $\lambda=470$ нм, $l=1$ см).

Фотокаталитическую активность ZnO под воздействием видимого света и УФ излучения, изучали в системах где варьировали массу катализатора от 0,3 г, до 1 г и содержание H_2O_2 от $C = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л до $C = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Исходные и остаточные концентрации H_2O_2 в модельных системах определяли методом перманганатометрического титрования. Варьировали время экспозиции от 5 мин. до 30 мин.

Критерием эффективности процесса фотокаталитической активности оксида цинка считали степень разложения пероксида водорода, которую считали по формуле (1).

$$X(\%) = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

где: C_0 – исходная концентрация H_2O_2 , C_τ - концентрация H_2O_2 по окончании времени экспозиции системы.

По полученным данным, с применением дифференциального метода Вант-Гоффа были рассчитаны эффективные константы скорости реакции и порядок, а также средняя скорость реакции разложения H_2O_2 .

Фотокаталитическую активность ZnO под воздействием видимого света и УФ излучения, изучали в системах, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1– Системы для изучения эффективных кинетических параметров реакции окисления фенола

№	Состав системы				Время τ (мин)
	C ₆ H ₅ OH 1·10 ⁻⁴ (моль/л)	ZnO 0,5 (г)	H ₂ O ₂ 2·10 ⁻² М	УФ	
I	+	+	-	-	10
II	+	+	-	+	10
III	+	+	+	+	10
IV	*	+	-	-	10
V	*	+	-	+	10
VI	*	+	+	+	10

Для определения в исследуемых системах остаточных концентраций фенола использовали фотоколориметрический метод. В системах I-III рассчитывали превращения фенола (X,%) по формуле аналогичной (1). Для проверки воспроизводимости результата эксперимент проводили 6 раз.

В системе IV изучили вклад сорбционных процессов на поверхности ZnO в динамику уменьшения содержания фенола в модельных окислительных системах C₆H₅OH.

Степень связывания фенола подложкой вычисляли по формуле (2):

$$N(\%) = \frac{C_{исх.} - C_{кон.}}{C_{исх.}} \times 100\% \quad (2)$$

где, C_{исх.} – концентрация фенола до процесса сорбции, C_{кон.} – концентрация фенола после сорбции по окончании времени экспозиции системы.

В V и VI системах, варьировали начальные концентрации фенола в диапазоне 1·10⁻⁵ – 1·10⁻⁴ моль/л (*). Полученные данные использовали для определения эффективных кинетических параметров окислительной деструкции фенола (n_{эф}, k_{эф}) и оценки вклада сорбционных процессов в системе с ZnO.

Результаты и обсуждение

При проведении исследования по данной теме, было определено, что оптимальным значением времени экспозиции составило 10 мин., т.к. за больший промежуток времени изменений в системе не наблюдалось.

Интерпретация экспериментальных данных при помощи дифференциального метода Вант-Гоффа позволила определить нам эффективные константы скорости, порядок реакции разложения H₂O₂ в присутствии оксида цинка под воздействием видимого света и УФ излучения (табл.2.,3.).

Таблица 2–Эффективные кинетические параметры реакции разложения H₂O₂ в системе с ZnO под воздействием видимого света

C ₀ моль/л	C _т моль/л	τ мин.	k _{эф} . мин ⁻¹	n _{эф} .	X, %
0,004	0,002	10	0,1	1	50
0,02	0,011				45
0,04	0,006				85
0,20	0,044				78
0,50	0,033				93
0,80	0,023				97

Таблица 3–Эффективные кинетические параметры реакции разложения H₂O₂ в системе с ZnO при УФ - облучении

C ₀ моль/л	C _т моль/л	τ мин.	k _{эф} . мин ⁻¹	n _{эф} .	X, %
0,004	0,002	10	0,1	1	50
0,02	0,004				80
0,04	0,003				93
0,20	0,032				84
0,50	0,027				95
0,80	0,012				99

Эксперимент показал, что значительных изменений в константах скорости и порядке не наблюдается, но при этом средняя скорость исследуемой реакции увеличивается почти в 2 раза. Такой эффект свидетельствует о том, что в исследуемых системах воздействие УФ - излучения существенно не меняет механизм реакции разложения пероксида водорода. Это можно объяснить низкой эффективностью источника излучения. При этом концентрация пероксида водорода во всех системах уменьшается на порядок.

Также было изучено влияние УФ излучения на скорость разложения пероксида водорода в системе под действием УФ излучения ($\tau=10$ мин) в отсутствие оксида цинка. Результаты представлены в табл. 4. Остаточные концентрации H_2O_2 , относительно исходных, изменяются в 1,4 раза, а не на порядок, что свидетельствует о явном фотокаталитическом действии ZnO .

Таблица 4– Изучение эффективности разложения пероксида водорода (H_2O_2)($\tau=10$ мин, УФ)

$C_0(H_2O_2)$, моль/л	$V(KMnO_4)$, мл	$C_t(H_2O_2)$, моль/л	$\bar{C}_t$	$\bar{C}_{t\pm\Delta}$	$X(H_2O_2)$, %
$1,98 \cdot 10^{-2}$	3,8	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$	29
$1,97 \cdot 10^{-2}$	3,5	$1,40 \cdot 10^{-2}$			
$2,00 \cdot 10^{-2}$	3,6	$1,44 \cdot 10^{-2}$			
$1,96 \cdot 10^{-2}$	3,7	$1,48 \cdot 10^{-2}$			

Изучение фотокаталитической активности ZnO под воздействием видимого света и УФ-излучения изучали в системах I, II и III, состав которых представлен в таблице 1. Результаты представлены на рис.1 и 2. Степени превращения фенола составили в I системе – 46,6 %, во II – 14,6 %, в III – 79 %.

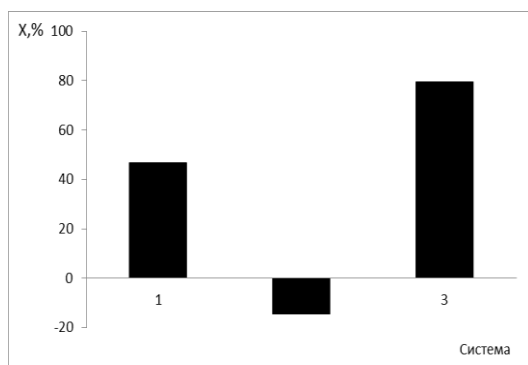


Рисунок 1 – Степени превращения фенола в системах I - III ($\tau = 10$ мин.)

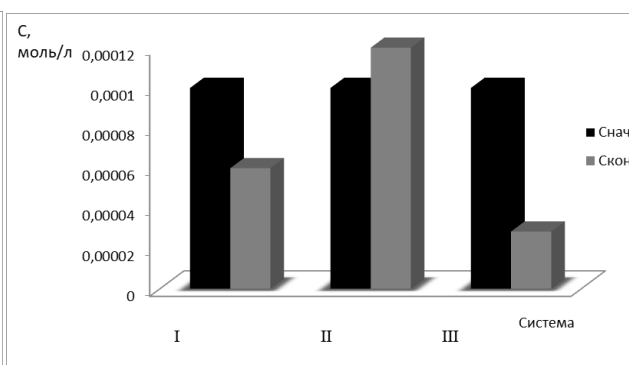


Рисунок 2 – Соотношение начальных и конечных концентраций фенола в окислительных системах I - III ($\tau = 10$ мин.)

Система II не содержала пероксида водорода, но подверглась УФ облучению в течение 10 мин. Определение остаточных концентраций фенола показала их увеличение по сравнению с исходными (рис.2). Очевидно, причина – неглубокие стадии окисления фенола, продуктами которых являются хиноны, поглощающие свет в рабочем диапазоне методики. Поэтому на диаграмме (рис.1) во второй системе наблюдаются отрицательные значения степени превращения фенола.

Для количественной оценки вклада сорбционных процессов в эффективную кинетику окисления фенола в модельных системах с ZnO проводили исследования в системе, где варьировали концентрацию фенола при постоянной массе сорбента. Результаты представлены на рис.3., где видно, что при концентрации фенола $0,0001M$ степень связывания его с оксидом цинка составляет в отсутствие пероксида водорода около 32%. Таким образом, около 40% фенола выводится из окислительной системы (III) вследствие сорбции на подложке.

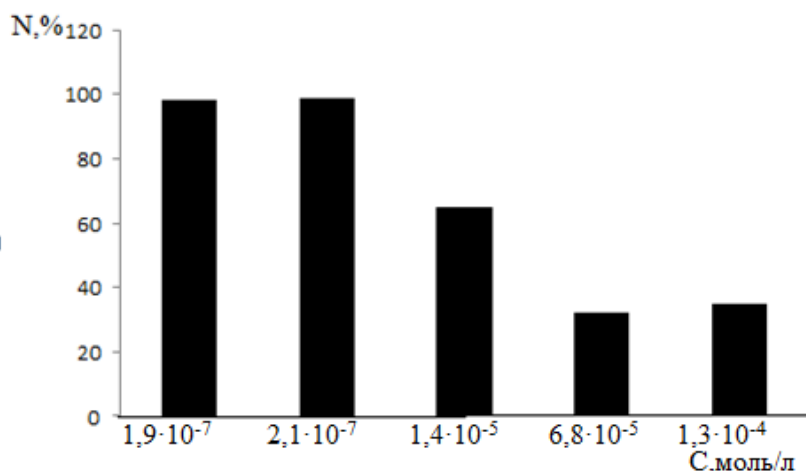


Рисунок 3 – Степени связывания фенола с ZnO в системе IV ($\tau = 10$ мин.)

Изучение эффективных кинетических параметров реакции окисления фенола проводили в системах IV, V и VI, состав которых представлен в табл.1. Используя дифференциальный метод Вант-Гоффа, мы определили

эффективные константы скорости, порядок реакции и рассчитали среднюю скорость реакции. Результаты представлены в табл. 5,6.

Таблица 5 – Эффективные кинетические параметры реакции окисления фенола (C_6H_5OH) в системе V

C_0 моль/л	C_t моль/л	τ мин.	$k_{эф.}$ мин ⁻¹	$n_{эф.}$	X, %
$1 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	10	0,1	1	98
$3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-7}$				99
$4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$				65
$1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-5}$				32
$2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$				35
$5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$				72
$6 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$				99

Таблица 6 – Эффективные кинетические параметры реакции окисления фенола (C_6H_5OH) в системе VI

C_0 моль/л	C_0 моль/л	τ мин.	$k_{эф.}$ мин ⁻¹	$n_{эф.}$	X, %
$3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	10	0,2	1	50
$4 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$				80
$6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$				98
$7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$				98
$8 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$				99
$9 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$				99
$1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$				95

Результаты показали, что несмотря на невысокую мощность использованного источника УФ – излучения, при одновременном введении в систему активного окислителя H_2O_2 эффективная константа скорости окисления фенола в системе VI увеличивается в два раза, по сравнению с системой V, в которой активные окислители образовывались в растворе лишь в результате действия УФ – излучения на фотокаталитически активный ZnO. При этом, степени деградации фенола во всех пробах системы VI высокие и стремятся к 100%, что свидетельствует об эффективности окислительной системы VI. Эффективный порядок реакции при этом остался неизменным.

Заключение

Исследован вклад таких факторов как наличие ZnO в системе и воздействие УФ излучения на скорость разложения пероксида водорода. Определены оптимальная масса катализатора ($m(ZnO)=0,5$ г) и время воздействия УФ излучения на систему ($\tau=10$ мин).

1. Определено, что под воздействием УФ – излучения каталитическая эффективность ZnO в реакции разложения пероксида водорода в системах с рабочей концентрацией субстрата 0,02 М увеличивается в 1,8 раза.

2. Установлена высокая эффективность деструкции фенола в водных окислительных системах $C_6H_5OH - H_2O_2 - ZnO$ под воздействием УФ-излучения ($80 \leq X, \% \leq 100$), однако дифференцировать вклад фотокаталитической составляющей в данном процессе на данном этапе исследований не удалось.

Литература:

1. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. Учебное пособие для вузов. Доп. МВССО СССР. Под ред. С.В. Яковлева. 2-е изд., перераб. и доп. - М. Стройиздат, 1985, с 335.
2. Яковлев С.В., Волков Л.С., Воронов Ю.В., Волков В.Л. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод, 1999, с.448.
3. Lee K.M., Hamid S.B. Mechanism and Kinetics Study for Photocatalytic Oxidation Degradation: A Case Study for Phenoxyacetic Acid Organic Pollutant, 2015, vol.10, pp. 5-7.
4. Yujun W., Chunling Z., Siwei G.B. Laboratory study on solar collector of thermal conductive asphalt, 2010, vol.202, pp. 130-136.
5. Pereira V.G.R. New ZnO@Cardanol Porphyrin Composite Nanomaterials with Enhanced Photocatalytic Capability under Solar Light Irradiation, 2017, vol.16, pp. 10 – 12.
6. Филиппов В.Н. Комплексная очистка высококонцентрированных стоков, содержащих нефтепродукты, ПАВ и фенолы: Автореферат. дис. канд. техн. наук: 03.00.23 / УГИТУ, Уфа, 2000, с 21.
7. Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. Окисление: учебно-методическое, Самара: Самар. гос. техн. ун-т., 2014, с 90.

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZnO IN SYSTEMS $C_6H_5OH - H_2O_2 - H_2O$

Izmailova S.R. Anizirova M. D., Bagul E. A., Vyatkina O. V.
FGAOU VO «KFU named after V.I. Vernadsky»
Academician Vernadsky Avenue 4, Simferopol, Russia, 295007

e-mail: Safie-chemistry@mail.ru

Abstract: The paper presents the study of the efficiency of using ZnO as a photocatalyst in the process of oxidative purification of water systems from phenol. The great importance in this process has the depth of purification from organic pollutants and ecotoxins, up to complete mineralization. Such result is possible to achieve due to the photocatalytic method.

Zinc oxide, which is a semiconductor with a bandgap ($E = 3.37$ eV), is activated by UV radiation leading to the formation of active oxidizers of radical and ion-radical nature on its surface. The source of such active forms can be both oxygen dissolved in water and hydrogen peroxide injected into the system.

Model systems with varied composition and content of the oxidant (H_2O_2), catalyst, phenol are studied. The comparison of the efficiency of phenol degradation in systems under the influence of UV radiation and under visible light at different exposure time is made.

As a result, the optimal weight of the catalyst ($m(ZnO) = 0.5$ g) and the exposure time of UV radiation to the system ($\tau = 10$ min) have been determined. The increase of phenol destruction efficiency in aqueous oxidizing systems $C_6H_5OH - H_2O_2 - ZnO$ under the influence of UV radiation ($80 \leq X, \% \leq 100$) has been proven.

Key words: zinc oxide, photocatalysis, phenol, degree of conversion.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ЛИКВИДАЦИИ НЕФТЯНЫХ РАЗЛИВОВ

Гимадеева Л.Р., Винокуров В. А., Гречищева Н. Ю.
РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М.Губкина
119991, г.Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1
lysgim@mail.ru, vinok.ac@mail.ru, yanat2@mail.ru

Аннотация. Среди множества материалов, используемых для получения природных сорбентов особо перспективным является нанофибриллярная целлюлоза. Получаемые из данного материала сорбенты сочетают хорошие механические свойства, биоразлагаемость и простоту модификации поверхности. В то же время нанофибриллярная целлюлоза обладает бифильными свойствами и способна сорбировать воду и гидрофобные органические соединения, в связи с этим для повышения сорбционной ёмкости по отношению к нефти необходима модификация поверхности гидрофобными агентами. Была оценена сорбционная ёмкость сорбентов твёрдой и рассыпчатой структуры на основе нанофибриллярной целлюлозы, модифицированных стеариновой кислотой, полистиролом, метилметакрилатом и метилбутакрилатом. По результатам экспериментов, был сделан вывод о том, что наиболее предпочтительным гидрофобным агентом является полистирол.

Ключевые слова: наноцеллюлоза, аварийные разливы нефти, сорбенты

В настоящее время аварийные разливы нефти и нефтепродуктов приносят вред окружающей среде.

Одним из наиболее эффективных способов ликвидации нефтяных разливов является сорбционная очистка. При этом сорбенты должны характеризоваться значительной сорбционной ёмкостью, химической и термической устойчивостью, плавучестью, возможностью регенерации. Важными характеристиками также являются экологическая безвредность и стоимость.

Особенно перспективным методом является использование сорбентов на основе природных материалов, так как они характеризуются экологической безопасностью и низкой стоимостью.

В качестве материала для сорбентов может использоваться нанофибриллярная целлюлоза. Она характеризуется высокой механической стабильностью, в отличие от обычной целлюлозы. Однако, этот материал обладает высокой гидрофильностью, поэтому эти сорбенты необходимо модифицировать гидрофобными агентами.

Нами была оценена сорбционная ёмкость твёрдых сорбентов на основе нанофибриллярной целлюлозы, модифицированных стеариновой кислотой, к различным растворителям. У одного из сорбентов количество крахмала и целлюлозы одинаково, а у другого – крахмала в 4 раза больше, чем целлюлозы. Крахмал добавлялся для придания сорбенту твёрдой формы. В качестве растворителей были использованы додекан ($\rho = 0,750 \text{ г/см}^3$), дизельное топливо ($\rho = 0,860 \text{ г/см}^3$), керосин ($\rho = 0,825 \text{ г/см}^3$), нефть ($\rho = 0,870 \text{ г/см}^3$, Фёдоровское месторождение), Тяжёлая нефть ($\rho = 0,945 \text{ г/см}^3$ Ярегское месторождение), морская вода (NaCl, 35 ‰), морская вода со слоем керосина, морская вода со слоем нефти.

Нами была оценена сорбционная ёмкость рассыпчатых сорбентов на основе нанофибриллярной целлюлозы, модифицированных различными гидрофобными агентами к нефти ($\rho = 0,870 \text{ г/см}^3$, Фёдоровское месторождение) и к нефти в солёной воде. Были использованы сорбенты, модифицированные полистиролом, метилакрилатом и бутилакрилатом (в соотношении наноцеллюлозы к метилбутакрилату = 30:70 и 20:80).

Сорбционную ёмкость оценивали, как отношение массы собранного растворителя к массе сухого сорбента.

Было выяснено, что сорбенты на основе наноцеллюлозы, модифицированные стеариновой кислотой, с добавлением крахмала имеют не очень высокие показатели сорбционной ёмкости по отношению к нефти и нефтепродуктам. Следовательно, актуален поиск других гидрофобных агентов для этого типа сорбентов. Сорбент с меньшим количеством крахмала имеет, более высокие показатели сорбционной ёмкости.

Для рассыпчатых сорбентов на основе нанофибриллярной целлюлозы полистирол в небольшом количестве является предпочтительной добавкой, так как он придаёт им гидрофобные свойства и не сильно снижает значение сорбционной ёмкости. В целом, рассыпчатые сорбенты на основе нанофибриллярной целлюлозы с добавлением гидрофобных агентов проявляют хорошие сорбционные свойства, поэтому они могут быть использованы для ликвидации нефтяных разливов на водных объектах.

Литература:

1. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта. М. Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2006, 268 с.
2. Ямансарова Э.Т. Исследование сорбционных свойств материалов на основе растительного сырья по отношению к нефтяным загрязнениям воды // Вестник Башкирского университета. – 2015. – №4. – С.1209-1212.
3. Сергеева Е.С. и др. Исследование поглощающих свойств сорбентов для ликвидации разливов нефтепродуктов // Вода: химия и экология. 2010. № 8. С. 32–36.
4. Кнатько В.М., Кнатько М.В. Сорбент для очистки объектов окружающей среды // Экологические системы и приборы. 2004. № 12. С. 38-40.

USE OF NANOCELLULOSE-BASED SORBENTS FOR OIL SPILL RESPONSE

Gimadeeva L., Vinokurov V., Grechischeva N.
Gubkin Russian State University of Oil and Gas
119991, Moscow, Prospekt Leninskii, 65, 1
lysгим@mail.ru, vinok.ac@mail.ru, yanat2@mail.ru

Abstract. Nanofibrillar cellulose is especially promising material among the many materials used for obtaining of natural sorbents. Sorbents made of this material combine good mechanical properties, biodegradability and ease of surface modification. At the same time, nanofibrillar cellulose has biphilic properties and is able to absorb water and hydrophobic organic compounds; therefore, surface modification with hydrophobic agents is required to increase the sorption capacity with respect to oil. The sorption capacity of nanocellulose-based solid and powder sorbents modified with stearic acid, polystyrene, methyl methacrylate and methyl butacrylate was evaluated. It was concluded based on the results of experiments that the most preferred hydrophobic agent is polystyrene.

Keywords: nanocellulose, accidental oil spills, sorbents

ISBN978-5-6044481-4-4

Научное издание

«ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ» - 2020

*Материалы научно–практической конференции с международным участием
г. Севастополь, 14–16 октября 2020 г.*

Ответственный редактор:
Дербасова Н.М. доцент, к.т.н.

Подписано в печать 23.09.2020 г.
Формат 60х84/8. Бумага офсетная. Гарнитура TimesNewRoman
Усл. печ. л. 18,6. Тираж 50 экз.

тпечатано в типографии:
«Color City» Цифровая типография

г. Севастополь, ул. Борисова, 4
ОГРНИП 318920400019241

ISBN 978-5-6044481-4-4



Севастополь 2020

ISBN 978-5-6044481-4-4



9 785604 448144