

Российский фонд фундаментальных исследований
Министерство образования и науки РФ
Российская академия наук
Нанотехнологическое общество России
РНЦ «Курчатовский институт»
Южный Федеральный университет
НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ

**ФИЗИКОХИМИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-)
СИСТЕМ**

Материалы
X Всероссийской конференции и
Российской молодежной научной школы

*25-29 сентября 2012 г.
Анапа*

Ростов-на-Дону
2012

УДК 53.082.73

ББК 31.261.3

Ф50

*Проведение российской молодежной научной школы
"Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем"
поддержано грантом РФФИ №12-08-06837-моб_г.*

Ф50 Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем /
Материалы X Всероссийской конференции и Российской
молодежной научной школы. – Ростов-на-Дону : Издательство Южного
федерального университета, 2012. – 138 с.
ISBN 978-5-9275-0997-3

Материалы публикуются в авторской редакции.

ISBN 978-5-9275-0997-3

УДК 53.082.73

ББК 31.261.3

© Южный федеральный университет, 2012

При переходе нашей страны от сырьевой экономики на инновационный путь развития созданию наноиндустрии придается ключевая роль. При этом необходимо объединение усилий образовательного научного и предпринимательского сообществ. Сформированы и финансируются федеральные целевые программы, создана специальная Государственная корпорация «РоснаноТех». Российские (ранее советские) ученые и специалисты имеют значительный опыт в изучении и применении наноразмерных материалов. Производство нанопорошков было освоено ещё в 50-е годы XX века в бывшем Минсредмаше СССР при решении задач «уранового проекта». В открытом «гражданском» варианте в 1980 г. научно-техническое направление «Ультрадисперсные системы» оформилось созданием Координационного совета при АН СССР. За это время не только собраны многочисленные данные об их необычных свойствах, но и установлены физические причины, позволяющие понять, почему именно при этих размерах тот или иной материал приобретает необычные свойства: соизмеримость с фундаментальными величинами, большая поверхностная энергия и неравновесный характер состояния.

Формированию науки об объектах вещества нанометрового масштаба посвящены девять предыдущих Всесоюзных и Всероссийских конференций «Физико-химия ультрадисперсных (нано-) систем» (Звенигород 1984г.; Рига 1989 г.; Томск 1993 г.; Обнинск 1998 г.; Новоуральск 2000 г.; Томск 2002 г.; Ершово 2005 г.; Белгород 2008 г.; Ижевск 2010 г.) и очередная конференция, тезисы трудов которой собраны в этом сборнике. Кроме физики и химии нанообъектов на конференции рассматриваются и другие проблемы создания, изучения, применения и коммерциализации.

*Председатель оргкомитета
акад. РАН и АМТНП*

В.Ф. Петрунин

Этапы развития ультрадисперсных (нано-) систем <i>Петрунин В.Ф.</i>	12
Фундаментальные проблемы описания нанодисперсных веществ <i>Мелихов И.В., Божевольнов В.Е.</i>	14
Нанотехнологии: социальные ожидания <i>Ашмарин И.И., Михайлова Е.А.</i>	16
Теоретические исследования физических свойств нанопленок ГЦК циркония <i>Трубицын В.Ю., Долгушева Е.Б.</i>	18
Способы синтеза нанопорошков и консолидированных объёмных наноматериалов <i>Алымов М.И.</i>	20
Низкотемпературный синтез нитридов в микро- и нанопорошках железа в потоке аммиака <i>Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А.</i>	21
Диспергирование в импульсных разрядах металлов, образующих на поверхности оксидные пленки с низким контактным сопротивлением <i>Байрамов Р.К.</i>	23
Теоретические основы процесса электроискрового диспергирования металлов <i>Байрамов Р.К.</i>	25
Получение нанопорошков с использованием ускорителя электронов <i>Бардаханов С.П., Чакин И.К., Куксанов Н.К., Зобов К.В., Завьялов А.П., Голковский М.Г., Номоев А.В., Прозоренко П.С., Лыгденов В.Ц.</i>	27
Получение и исследование методами атомно-силовой микроскопии наноструктурированных фотокаталитических материалов на основе TiO₂ <i>Сотникова Л.В., Степанов А.Ю., Владимиров А.А., Дягилев Д.В.</i>	29
Твердофазный и твердо-жидкостный механохимический синтез нанокристаллических	

фаз внедрения на основе титана <i>Дорофеев Г.А., Лубнин А.Н., Ладьянов В.И.</i>	31
Синтез и свойства биметаллических наночастиц <i>Лернер М.И., Домашенко В.В., Глазкова Е. А.</i>	32
Получение и оптические свойства массивов наночастиц Au на поверхности тонких пленок ZnO <i>Жилин Д.А., Лянгузов Н.В., Кайдашев Е.М., Распопова Е.А., Цатурян А.А.</i>	34
Формирование физических свойств ZnFe₂O₄ методом механоактивации <i>Ефимов А.В., Мардасова И.В., Абдулвахидов К.Г., Лянгузов Н.В.</i>	36
Низкотемпературное спекание высокодисперсных порошков сегнетожесткой пьезокерамики ЦТС <i>Еремкин В.В., Мараховский М.А., Панич А.А., Смотряков В.Г.</i>	37
Особенности получения пьезоэлектрической керамики с применением помола в планетарной мельнице <i>Еремкин В.В., Нагаенко А.В., Панич А.А., Смотряков В.Г.</i>	39
Методы управления процессами формирования микроструктуры пьезокерамики ЦТС, основанные на использовании ультрадисперсных порошков аморфных фаз <i>Нестеров А.А., Панич А.А., Доля В.К., Васильев И. В.</i>	41
Синтез нанокристаллических оксидных порошков и керамических материалов на их основе <i>Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А.</i>	43
Субмикроструктурные структуры в материалах, полученные при динамическом нагружении <i>Шорохов Е.В., Зельдович В.И., Бродова И.Г., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Ширинкина И.Г., Петрова А.Н., Абрамов А.В., Минаев И.В., Жгилев И.Н., Насонов П.А., Оглезнева Н.П.</i>	44

Физико-химия границ зерен и необычные свойства объемных металлических наноматериалов <i>Валиев Р.З.</i>	46
Особенности структуры нанопорошков металлов <i>Дзидзигури Э.Л.</i>	48
Реологические характеристики сред с наночастицами с различным строением поверхности <i>Сызранцев В.В., Зобов К.В., Завьялов А.П., Номоев А.В., Лыгденев В.Ц., Раднаев Б. Р., Бардаханов С.П.</i>	49
Механизмы регулирования свойств диоксида хрома в гидротермальном синтезе <i>Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Дзидзигури Э.Л.</i>	51
Исследование структурных, механических и тепловых свойств нано-пленок циркония методом молекулярной динамики <i>Долгушева Е.Б., Трубицын В.Ю.</i>	52
Фазовые превращения при спекании нанопорошков твердых растворов $ZrO_2+xSc_2O_3$ (6,5<x<11 мол.%) <i>Хрустов В.Р., Дерягина И.Л., Спирин А.В., Никонов А.В., Колеух Д.С.</i>	54
Структура и магнитоэлектрические свойства Mn- содержащих твердых растворов с замещением Mn на Cu. <i>Назаренко А.В. , Залетов В.Г., Рудская А.Г., Кабиров Ю.В., Куприянов М.Ф., Захвалинский В.С. , Пилюк Е.А.</i>	56
Влияние поверхностных плазмонных резонансов на оптические свойства наноструктур оксида цинка с наночастицами металлов <i>Лянгузов Н.В., Кайдашев Е.М., Юзюк Ю.И., Кудрявцев А.В. , Швырков К.В., Мишина Е.Д.</i>	58
Динамика решетки наноразмерных сегнетоэлектриков <i>Юзюк Ю.И., Анохин А.С., Головко Ю.И., Мухортов В.М.</i>	60

Влияние механизмов активации шихты на свойства пьезокерамического материала ЦТС-36 <i>Мараховский В.А., Нестеров А.А., Панич А.А., Мараховский М.А.</i>	61
Влияние легирования сульфидида сурьмы на электрофизические параметры <i>Лупейко Т.Г., Свирская С.Н., Медведева Е.С.</i>	63
Коррозионно-электрохимические свойства лазерно-индуцированных наноструктур на поверхности сталей <i>Харанжевский Е. В., Решетников С.М., Кривилёв М. Д., Садиоков Э. Е., Писарева Т. А.</i>	65
Механические свойства наноструктурной керамики на основе диборида циркония <i>Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г., Ваганова И.К., Янюшкин А.С., Скрипняк В.В., Лобанов Д.В.</i>	66
Монодоменные фазовые состояния сверхрешеток титаната бария/цирконата бария <i>Шаховой Р.А., Широков В.Б., Юзюк Ю.И.</i>	68
Структура тонких пленок BST <i>Шишкина Е.В., Мухортов В.М., Широков В.Б., Юзюк Ю.И.</i>	70
Деформационное поведение технического алюминия при динамическом прессовании <i>Петрова А.Н., Астафьев В.В., Бродова И.Г., Шорохов Е.В., Гаан К.В., Гранский А.А., Оглезнева Н.П.</i>	71
Дифракция быстрых электронов и просвечивающая электронная микроскопия в исследовании наноструктур <i>Иевлев В.М.</i>	73
Использование методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии при аттестации нанокристаллических материалов: объемных и наночастиц <i>Арсентьева И.П., Жигалина О.М.</i>	74
Новые решения в электронно-зондовом микроанализе <i>Вислобоков Н.А., Шкловер В.Я.</i>	76

Метод прямого измерения динамических адиабат сжатия наноразмерных порошков <i>Ноздрин А.А.</i>	78
Возможное развитие методов позитронной аннигиляционной спектроскопии для исследования наноявлений в нефтегазодобыче <i>Графутин В.И., Илюхина О.В., Прокопьев Е.П., Фунтиков Ю.В., Шляпошников В.А.</i>	80
Анализ фазовых превращений в углеродистых сталях на атомарном уровне <i>Титоров Д.Б.</i>	82
Возможности применения нанопорошков в атомной энергетике <i>Петрунин В.Ф., Попов В.В., Гречишников С.И., Коровин С.А.</i>	83
Новые технологии изготовления изделий из нанокерамики для применения в промышленности <i>Хасанов О.Л.</i>	85
О действии излучения на материалы, приборы и схемы нанoeлектроники <i>Александров П.А., Бударагин В.В., Жук В.И., Литвинов В.Л., Свечников А.Б.</i>	87
Стабильность во времени биологически активного нанокристаллического препарата на основе железа <i>Арсентьев А.А., Фолманис Г.Э., Афанасенкова Е.С. Жигалина О.М., Сухарева Е.А.</i>	88
Аттестация нанопорошка на основе магния используемого в качестве активной основы ранозаживляющих препаратов <i>Арсентьева И.П., Афанасенкова Е.С., Глуценкова Н.Н.</i>	90
Разработка и исследование радио- и радиационно-защитных материалов <i>Гульбин В.Н., Михеев В.А., Колпаков Н.С., Чердынцев В.В.</i>	92
Минеральные нанокompозиты на основе УНТ <i>Жукалин Д.А., Алексеева Е.В., Битюцкая Л.А.</i>	94
Модификация структурно-фазового состояния циркониевых сплавов <i>Иванова С.В., Глазовский</i>	

<i>Э.М., Орлов В.К., Шлепов И.А., Никоноров К.Ю., Рожко В.В.</i>	96
Применение наноразмерного порошка Al_2O_3 для изготовления разгонного насадка аппаратов гидроабразивной резки Крутиков В. И., Спириин А. В., Паранин С. Н.....	98
Получение датчиков угарного газа на основе наностержней ZnO и исследование их газочувствительных свойств Николаев А.Л., Кайдашев Е.М., Лянгузов Н.В., Ступко М.Ю.....	99
Структурированные композитные материалы на основе $CaCu_3Ti_4O_{12}$ и $SrFe_{12}O_{19}$ Милов Е.В., Кабиров Ю.В., Кленушкин А.А., Лянгузов Н.В., Гавриляченко В.Г., Панченко Е.М.....	101
Пьезокерамические материалы изготовленные на основе нано- и ультраразмерных порошков слоистых фаз типа титанатов висмута Нестеров А.А., Панич А.А., Панич А.Е.	102
Тонкопленочные радиопоглощающие покрытия на основе гидрогенизированного углерода с наночастицами 3D-металла Николайчук Г.А., Цветкова Е.А., Болдин П.А., Михайлова Е.А., Бондаренко А.В., Мороз О.Ю.....	104
Модификация резины нанодисперсным кремнеземистым наполнителем «РОСИЛ-175» Полубояров В.А, Коротаева З.А., Жданок А.А., Байкина, Л.К.Волоскова Е.В., Горбунов Ф.К.....	106
Наноразмерные карбиды металлов подгруппы железа как эффективные катоды для получения водорода электрохимическим методом Решетников С.М.; Сюгаев А.В., Лялина Н.В., Ломаева С.Ф.....	108
Анализ свойств и обзор областей применения наноструктурного аэрогеля оксида алюминия	

<i>Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Осипов А.А., Харчук С.Е.</i>	110
Электронное и атомное строение биметаллических наночастиц железо - кобальт и железо - платина	
<i>Козинкин А.В.</i>	112
Влияние электромагнитного излучения мм-диапазона на иммунобиологическую активность наносубстанций <i>Усатов А. В., Малышев И. В., Азарин К.В., Покудина И.О.</i>	113
Исследование физико-химических свойств ультрадисперсных систем из жидких фракций листостебельной массы бобовых растений <i>Д.В. Брень , А.Б. Брень , В.А. Черноиванов</i>	115
Применение спектроскопии XANES в исследовании механизмов сорбции Рb (II) и Zn (II) карбонатной фазой <i>Т.М.Минкина, А.В. Солдатов, Д.Г. Невидомская, Ю.С Подковырина</i>	117
Идентификация последовательностей мотивов в некодирующей белок ДНК, расположенных внутри и вокруг генов специфически экспрессирующихся в ответ на окислительный стресс <i>Бутенко А.И., Пономарева Н.С.</i>	119
Биоинформационный поиск новых наноструктур для регуляции генома <i>Пономарева Н.С., Рыжков П.А., Адигеев М.Г., Шкурат Т.П.</i>	121
Способ оценки генотоксичности окружающей среды урбанизированных территорий с использованием физикохимических и цитогенетических показателей растений <i>Г.В. Омельченко, Е.И.Шиманская, Е.А. Бураева, А.К. Шерстнев, В.А. Чохели, А.А.Вьюхина Т.В. Вардуни</i>	124
Влияние наноструктурирования на свойства керамических оксидов <i>Бобрышева Н.П., Селютин А.А., Козин А.О.</i>	127

Предварительная обработка микрофльтрационных подложек для получения композиционных мембран из нанопористых полимерных материалов <i>Дибров Г.А., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков В.В.</i>	129
Пилотный каталитический мембранный реактор на основе полимерных полых волокон с нанесенным нанокристаллическим палладиевым катализатором <i>Петрова И.В., Василевский В.П., Лебедева В.И., Волков В.В.</i>	131
Изучение свойств полирующего нанопорошка на основе CeO_2 <i>Лебедева М.И., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н.</i>	133
Получение и свойства нанопорошка рения <i>Костылев А.И., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н.</i>	134
Кинетика получения наноструктурной карбидокремниевой матрицы из газовой фазы метилсилана <i>Ларионов Н.В., Дзидзигури Э.Л., Лахин А.В.</i>	135
Изучение структуры нанокompозитов системы С-Со-Gd <i>Ларионова И.И., Дзидзигури Э.Л., Багдасарова К.А.</i>	137

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) СИСТЕМ

Петрунин В.Ф.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

В нашей стране исторически первыми наноструктурированными материалами были специально разработанные для промышленного производства и успешно использованные ещё в 50-е годы XX в. оксалатные металлические порошки, при решении проблем “уранового проекта” [1]. Разделение изотопов урана на заводе УЭХК проводилось с помощью диффузионного метода, при этом размеры пор и качество фильтров из никелевых порошков определяли эффективность всего метода газовой диффузии. Были созданы уникальные нанотехнологии двухслойных никелевых фильтров с размером пор около 90 нм, а позже размер пор был уменьшен до 16 нм. Основой технологии являлось электрохимическое и термохимическое диспергирование никеля, последующая непрерывная прокатка и спекание в атмосфере водорода никелевых порошков в пористую ленту толщиной около 90 мкм. За разработку этих фильтров и организацию их массового производства (до 60 млн шт./год) разработчикам была присуждена в 1958 году Ленинская премия (И.Д. Морохов, В.Н. Лаповок, С.П. Чижик Ю.Л. Голин и др.).

После того как технология получения урана перешла на новый метод, эти материалы оказались не нужными. Но еще тогда было замечено, что эти материалы повышенной активностью, например, окисляясь на воздухе могли нагреваться до температуры 800 – 1000 градусов, и рядом других необычных свойств. В 60-е годы был разработан и опубликован левитационный (испарением и конденсацией) метод получения ультрадисперсных (нано-) порошков [2], а в 70-е годы – с помощью электрического взрыва проводников [3]. В 1975 году по заданию Минсредмаша был сделан обзор литературных данных, позволивший понять, что не случайно при размерах меньше 100 нм тот или иной материал приобретает необычные свойства. Соизмеримость с фундаментальными физическими величинами: длиной свободного пробега электронов в металлах, размером магнитного домена в

магнитных материалах, размером электрического домена в сегнетоэлектриках, механически протяженными дефектами (дислокация и дисклинация), амплитудой тепловых колебаний атомов (фононов) и др. [4]. Оказалось, что очень многие фундаментальные физические величины в твердом теле имеют масштаб от 1 до 100 нанометров. И когда размер частицы (кристаллита) порошка или зерна материала становится равной или сравнимой с той или другой физической величиной, то его соответствующие свойства меняются. Этот обзор был доложен в 1977 г. заместителю министра Морохову И.Д., а потом президенту Академии наук СССР Александрову А.П., высыко оценившим обнаруженную закономерность.

После этого новое научно-техническое направление “Ультрадисперсные системы” оформилось созданием координационного Совета при АН СССР (председатель Морохов И.Д., уч. секр. Петрунин В.Ф.) и успешно развивалось до 1992 г., однако менее успешно — позже. Было проведено три (в 1984, 1989 и 1992 г.г.) всесоюзных конференции “Физикохимия ультрадисперсных систем” и более 20 семинаров. Сейчас из 2 тысяч специалистов, работавших в этой сфере перед распадом СССР, только около 50 остались в России, а более 100 работают за рубежом. Для развития способов получения и организации производства ультрадисперсных (нано-) порошков в 1978 г. в НПО “Красная Звезда” была создана специальная лаборатория, а в 1979 г. отраслевая лаборатория Росатома в МИФИ “Ультрадисперсные (нано-) материалы”. Сотрудники этой лаборатории вместе с другими энтузиастами возобновили и провели в 1996 – 2010 г.г. IV-IX Всероссийские конференции “Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем”[5].

Список литературы

1. *Круглов А.К.* Как создавалась атомная промышленность в СССР. 2-е издание, испр. М: // ЦНИИАтоминформ, 1995, с. 380.
2. *Ген М.Я., Миллер А.В.* // Поверхность №2, 1983, с. 150-154.
3. *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* // ФХОМ. 1978, №4, с. 24-30.
4. *Морохов И.Д., Петин В.И., Петрунин В.Ф., Трусов Л.И.* // УФН. т.133(1981), в.4, с. 653-692.
5. *Петрунин В.Ф.* Разработка наноматериалов и нанотехнологий в атомной отрасли. // Ядерная физика и инжиниринг, 2011, т.2, №3, с. 196-204

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОПИСАНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ

Мелихов И.В., Божевольнов В.Е.

Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова

- Эволюционный подход к описанию наносистем.

По-видимому, в нашей Вселенной все нанодисперсные вещества образуются по единому маршруту: процесс начинается с относительно медленного образования зародышей наночастиц, содержащих десятки молекул, с последующим относительно быстрым разрастанием до частиц из тысяч молекул (первичных наночастиц) и объединением первичных наночастиц в агрегаты и агломераты. Учитывая это необходимо создавать кинетическую теорию физико-химической эволюции вещества от зародышей до псевдомонокристаллов.

- Учет вариабельности поведения наночастицы и агрегата.

Эксперимент указывает на то, что изменение состояния отдельной наночастицы или агрегата следует описывать уравнением

$$\Delta \vec{x} = [\alpha \vec{a}_x - \beta \vec{b}_x + \xi(t)] t,$$

$\square \vec{x}$ - изменение параметров состояния $\vec{x} = \{x_1 \dots x_i \dots x_p\}$ за время $\square t$; x_i - масса, объем, пространственные координаты и скорости движения центра массы, параметры формы, состава и структуры частицы; α и β - частоты следования событий, приводящих к увеличению \vec{x} на \vec{a}_x и уменьшению на \vec{b}_x в среднем по интервалу $\square t$; $\xi(t)$ - случайная функция времени t . Частоты α и β непосредственно связаны с трансляционной подвижностью атомов частицы, так что их можно описывать методами молекулярной динамики с учетом кооперативного движения атомов. Величины \vec{a}_x и $\vec{\beta}_x$, связанные изменением потенциальной энергии частицы, можно пытаться оценить «из первых принципов». Однако прежде

целесообразно накопить экспериментальные данные об этих величинах, оправдывающие использование первых принципов. Накопленные данные целесообразно представить в виде реальных законов физико-химической эволюции индивидуальных частиц.

- Описание поведения коллектива наночастиц.

Судя по опытным данным частицы всех видов в любой момент t находятся в разном состоянии, так что единственной достаточной характеристикой вещества является комплекс функций $\varphi_j(\vec{x}_x, t)$ распределения первичных частиц ($j=1$), агрегатов первичных частиц ($j=2$), агрегатов ($(j=3)$ и т.д. по \vec{x} . Функции распределения дискретны, причем применительно к агрегатам дискретность сохраняется долго. В связи с этим актуальна проблема потери информации при переходе от дискретного описания к континуальному. Судя по некоторым данным, указанные потери при современной точности определения параметров x_i достаточно велики при оценках скоростей образования зародышей наночастиц и агрегатов.

В континуальном приближении поведение коллектива частиц целесообразно описывать кинетическим уравнением типа Фоккера-Планка, на что указывает многочисленный эксперимент. В связи с этим возникают проблемы формулирования краевых задач об отклике кинетического уравнения на изменение условий зарождения и роста частиц. Ряд таких задач уже сформулирован.

- Формулирование законов сохранения для системы, где образуется нанодисперсное вещество.

Анализ показал, что образование нанодисперсного вещества можно описать как процесс снижения потенциальной энергии системы, причем движущая сила процесса может быть выражена через частоты α и β .

НАНОТЕХНОЛОГИИ: СОЦИАЛЬНЫЕ ОЖИДАНИЯ

Ашмарин И.И., Михайлова Е.А.

Институт философии РАН,
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Социальный статус любых инноваций, в том числе и нанотехнологий, определяется соответствующими социальными ожиданиями, а они, в свою очередь, – имиджем этих инноваций. В частном случае нанотехнологий этот имидж состоит из действительного компонента, осознаваемого лишь сведущими специалистами, и компонента мнимого, «раскрученного» в СМИ, достроенного шарлатанами и в итоге сформированного в обыденном сознании несведущего обывателя. Этот компонент обусловлен различными стереотипами, уже утвердившимися в сознании населения. Один из них – нанотехнологии и нанопродукты это то, чего раньше никогда не было ни в природе, ни в уже освоенном социальной практикой научно-техническом пространстве. Такие воззрения могут быть источником как социальных напряжений, так и беспочвенных социальных ожиданий.

В настоящей работе на базе результатов тематически направленного анализа блогосферы предпринята попытка оценить уровень и характер каких бы то ни было представлений населения о нанотехнологиях – как они воспринимаются рядовыми гражданами (с высшим и без высшего образования) – гуманитариями, маркетологами, искусствоведами, продавцами, пенсионерами; насколько общество готово к тому, чтобы эти технологии вошли в повседневную жизнь; понимают ли простые россияне, в чем смысл этих инноваций, что они могут дать как государству, так и лично каждому. Анализ постов и комментариев в блогах позволил выделить несколько специфических групп, характеризующихся различной степенью включенности в проблему и различными ожиданиями от нанотехнологий. Выделены характерные стереотипы восприятия населением нанотехнологий и нанопродукции.

Интерес вызывает эмоциональное восприятие различных аспектов внедрения и разработки нанотехнологий, а также глубина погружения «неспециалистов» в проблематику, степень осознания сути

происходящих процессов. В конечном счете, успешность развития данного направления будет зависеть от готовности рядовых граждан его поддержать. На макроуровне это будет выражаться в поддержке общественным мнением крупномасштабных и дорогостоящих государственных программ, в ориентации на получение специализированного образования, в заинтересованности в развитии инновационных проектов, базирующихся на нанотехнологиях, на макро-уровне – в лояльном отношении к тем медицинским услугам и потребительским товарам, потребителями которых может стать каждый. На сегодняшний день можно констатировать, что большинство блоггеров проявляют повышенный интерес к тем товарам и услугам, которые активно рекламируются производителями. Наибольшее количество постов в блогосфере содержит информацию о косметических новинках, разработанных на основе нанотехнологий.

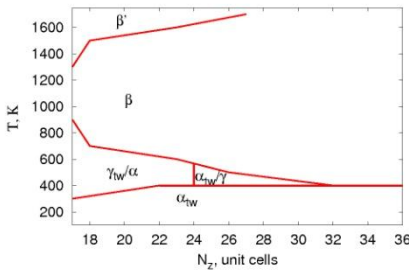
Можно констатировать, что коммерческие структуры, заинтересованные в привлечении потребителей, на сегодняшний день наиболее успешно выполняют функцию по разъяснению сути нанотехнологий и особенностей взаимодействия наночастиц с окружающей средой. В то же время нельзя сказать, что блоггеры всегда доверчиво воспринимают такую информацию. С одной стороны, определенные сомнения вызывает сам источник информации – пользователи осознают заинтересованность компаний в повышении уровня продаж. На фоне отсутствия базовых знаний о том, что такое наночастицы, большинство затрудняется в оценке таких рекламных текстов. Ситуация осложняется и тем, что это «большинство» не сомневается и в слабой изученности вероятных последствий применения продуктов на основе нанотехнологий.

Все это говорит о том, что разработки и внедрение нанотехнологий, в громадной степени определяющие сегодняшние процессы модернизации отечественной экономики, с необходимостью должны сопровождаться модернизацией образовательных концепций и концепций научно-просветительской деятельности в самых широких слоях населения.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПЛЕНОК ГЦК ЦИРКОНИЯ

Трубицын В.Ю., Долгушева Е.Б.
ФТИ УрО РАН, Ижевск

Используя метод молекулярной динамики, исследованы структурные и физические свойства нанопленок ГЦК циркония в зависимости от их толщины и температуры. На рисунке приведена



рассчитанная нами фазовая диаграмма для нанопленок циркония в зависимости от толщины пленки (в единицах параметра решетки). Как видно из рисунка, ГЦК фаза существует в ограниченном интервале температур и толщин. Область с чистой ГЦК

фазой имеется также и в более тонких пленках. Хорошо известно, что при нормальном давлении на равновесной фазовой диаграмме объемного циркония существует только три фазы: α, β и ω. В тоже время, расчеты из первых принципов показывают, что ГЦК структура (γ-фаза) в цирконии оказывается энергетически более выгодной по сравнению с ОЦК-структурой. Доминирование ОЦК структуры при высоких температурах над ГЦК структурой связано с особенностями колебаний решетки. В результате сильного ангармонизма некоторых колебательных мод, ОЦК цирконий динамически стабилизируется при высокой температуре. Целью данной работы было определить условия существования ГЦК фазы в нанопленках (от 2 nm до 13 nm) и теоретически рассчитать ее некоторые структурные и физические свойства. Прежде всего, это объемные и сдвиговые модули упругости, коэффициенты линейного расширения, параметры решетки. Расчеты, проведенные при температуре T=0K показывают, что для упругих модулей C₁₁, C₁₂ и C₄₄ ГЦК циркония выполняются условия устойчивости кристаллической решетки как в объемном, так и в пленочном состоянии. Для изучения влияния температуры на стабильность

ГЦК циркония нами были проведены расчеты плотности колебательных состояний для пленок различной толщины. Было установлено, что в области температур 300К-500К в колебательном спектре ГЦК циркония происходят резкие изменения в положении максимума плотности состояния при энергиях близких к 14 meV. Анализ параметра решетки показывает, что эти изменения связаны с вариацией параметров решетки. В результате сильного ангармонизма и наличия свободной поверхности в тонких пленках циркония происходит искажение ГЦК структуры (элементарная ячейка становится гранецентрированной тетрагональной (ГЦТ)), что и отражается в характере атомных колебаний. Такие изменения параметров решетки приводят к необычному поведению коэффициентов линейного расширения и, возможно, к стабилизации ГЦТ фазы.

Расчеты полной энергии, проведенные с использованием молекулярной динамики, показывают, что высота энергетического барьера между ГЦК(001) и ОЦК(110) фазами в цирконии составляет порядка 70К при $T=0$ К. При температуре $T=700$ К энергии этих фаз равны, что согласуется с приведенной на рисунке фазовой диаграммой. С ростом толщины пленки, величина тетрагональных искажений уменьшается. Наиболее значительные искажения решетки остаются вблизи поверхности, тогда как в объеме пленки параметры решетки приближаются к равновесным значениям, характерным для массивного ГЦК образца. В результате, доля ГЦТ ячеек уменьшается. Такие изменения решетки с ростом толщины пленки приводят к изменению характера колебаний решетки и их вклада в полную энергию, и, как следствие, исчезновению области существования ГЦК циркония.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант № 10-02-96034-р-урал-а, грантов Президиума РАН № 09-Т-2-2001 и УрО РАН № 12-У-2-1023

СПОСОБЫ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ И КОНСОЛИДИРОВАННЫХ ОБЪЁМНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Альмов М.И.

ИМЕТ РАН, НИЯУ МИФИ, Москва

В последнее время значительные результаты достигнуты в разработке технологий, направленных на создание конструкционных наноматериалов, обладающих уникальным комплексом свойств и предназначенных для использования в полуфабрикатах, деталях и конструкциях гражданского и оборонного применения, создание металломатричных, керамоматричных и полимерных композиционных наноматериалов, а также наноструктурированных слоев и покрытий, с повышенными механическими и функциональными свойствами, а также метрологическое обеспечение, аттестацию, стандартизацию и сертификацию (исследование и контроль различными методами свойств и характеристик) новых конструкционных наноматериалов.

В статье 1921 года А. Гриффитс предположил, что можно повысить предел текучести материала методом «измельчения» структуры, пока не будет достигнута теоретическая прочность. Р. Фейнман в 1960 г. отмечал, что вследствие уменьшения размера зерен, кроме повышения прочности, следует ожидать значительных проблем обусловленные значительной неоднородностью структуры материала. Следует учитывать также то, что с уменьшением размера зерен в нанобласть происходит изменение физических свойств материалов (электрических, магнитных, тепловых). Например, повышение электросопротивления может негативно сказаться на возможности применения наноструктурированных материалов в качестве электропроводящих материалов.

И.А. Одингом представлена зависимости прочности материала от плотности дислокаций. Однако значительное увеличение плотности дефектов, включая границы зерен для наноматериалов, не позволило достичь теоретической прочности, но результаты некоторых работ показывали, что прочность наноматериалов может быть очень высока. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-08-00105).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НИТРИДОВ В МИКРО- И НАНОПОРОШКАХ ЖЕЛЕЗА В ПОТОКЕ АММИАКА

Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А.
ИМЕТ РАН, Москва

Низкотемпературное газовое азотирование железа в наноразмерном состоянии, включая нанопорошки и массивные материалы с пластически-деформированным нанокристаллическим приповерхностным слоем, интенсивно исследуется в последнее время (см., например, [1,2]). Интерес к азотированию железа и сталей в наноразмерном состоянии обусловлен возможностью уменьшения температуры процесса и существенного сокращения его продолжительности. Известно также, что нитриды железа характеризуются уникальным сочетанием высокой прочности, износо- и коррозионной стойкости и магнитных свойств. Это делает привлекательным использование азотированных порошков железа во многих технологических приложениях, в частности, для создания элементов электроники, магнитных материалов и высокоазотистых порошковых сталей.

В данной работе для выявления особенностей, связанных с размерами частиц порошка, была проведена серия сравнительных экспериментов по азотированию микронного порошка карбонильного железа со средним размером частиц $d_p \sim 7$ мкм и нанопорошка железа ($d_p \sim 400$ нм), полученного химико-металлургическим методом [3]. Порошки засыпали слоем толщиной до ~ 5 мм в кварцевые лодочки, которые помещали в вакуумно-плотную реторту, и в трубчатой печи проводили химико-термическую обработку в потоке аммиака NH_3 при атмосферном давлении в диапазоне температур 160–500°C в течение 5 часов.

Проведенные экспериментальные исследования химического и фазового состава синтезированных порошков показали, что в зависимости от режимов обработки могут быть получены нитриды железа различных фаз: γ' - Fe_4N , ϵ - $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$, ζ - Fe_2N .

В нанопорошках заметное содержание нитридных фаз наблюдается уже при температуре азотирования 160°C. С ростом температуры процесса происходит замещение низших нитридов

железа высшими: $\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \text{Fe}_3\text{N} \rightarrow \text{Fe}_2\text{N}$. При азотировании микронных порошков минимальная температура синтеза нитридов увеличивается до $\sim 300^\circ\text{C}$. Частицы микронных размеров имели слоистую структуру с ядром железа, покрытым оболочкой из нитридных фаз, поскольку диффузионная длина проникновения атомов азота в кристаллическую решетку за время азотирования при пониженных температурах оказывалась меньше размера частиц.

В случае азотирования порошков доставка реагентов к поверхности частиц происходит через поровое пространство засыпки по механизму кнудсеновской диффузии. Молекулы газа движутся в порах, многократно отражаясь от поверхности частиц порошка и сталкиваясь между собой. Для порошков со средним размером частиц от 100 нм до 10 мкм и температурах аммиака $150\text{--}500^\circ\text{C}$ оценки дают величину эффективного коэффициента диффузии в диапазоне от 0,1 до 0,4 cm^2/s , что на несколько порядков превышает значения коэффициентов диффузии азота в нанокристаллическом железе и в массивных образцах.

Можно сделать вывод о том, что процесс газового азотирования нанопорошков железа оказывается более эффективным, чем азотирование массивных образцов с нанокристаллическим поверхностным слоем и сталей с крупнозернистой структурой. Это позволяет существенно понизить температуру и время азотирования, что является привлекательным для многих технологических приложений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-08-00743-а).

Литература

1. Kikkawa S., Yamada A., Masubuchi Y., Takeda T. Fine Fe_{16}N_2 powder prepared by low-temperature nitridation. *Materials Research Bulletin*, 2008, v. 43, p. 3352–3357.
2. Tong W.P., Liu C.Z., Wang W., et al. Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer. *Scripta Materialia*, 2007, v. 57, p. 533-536.
3. Трегубова И.В., Алымов М.И., Анкудинов А.Б. и др. О закономерностях и условиях синтеза металлических нанопорошков. *Цветные металлы*. 2011, № 5, с. 47-52.

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ В ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДАХ МЕТАЛЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ С НИЗКИМ КОНТАКТНЫМ СОПРОТИВЛЕНИЕМ

Байрамов Р.К.

Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И.Менделеева

В литературе существует точка зрения, что при электроискровом диспергировании металлов, образующих на поверхности оксидные пленки с низким контактным сопротивлением может привести к прекращению электроэрозионного процесса[1]. Диспергирование указанных металлов предлагают осуществлять в присутствии металлов, образующих на поверхности оксидные пленки с высоким контактным сопротивлением, например алюминия. Однако, при этом в процессе получают продукты с примесью алюминия, полученного при его электроэрозии.

Электроискровое диспергирование таких металлов изучались на примере молибдена, кобальта, меди и др. В процессе электроэрозии применялись электроды и гранулы из исследуемых металлов. На рис.1 приведены данные по влиянию частоты импульсов тока на производительность электроэрозии для некоторых из изученных металлов [2].

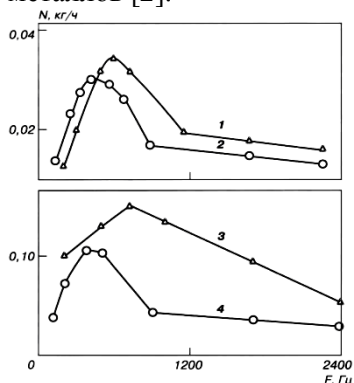


Рис. 1. Зависимость производительности электроэрозии (N) молибдена (1), железа (2), вольфрама (3), никеля (4) при электроискровом диспергировании в 0.012 М растворе щавелевой кислоты от частоты импульсов тока (F), подаваемого на электроды. Время выдержки пульпы при температуре 25°C: 4 ч.

Повышение частоты импульсов тока способствует возрастанию производительности электроэрозии металлов, которые достигнув некоторого максимума, затем падают. Такой ход кривых N-F при

электроэрозии металлов обусловлен разным распределением поступающей энергии на поверхности и в объеме металла, а также утечкой тока по неэродирующим контактам. Смещение максимумов в производительности электроэрозии металлов относительно друг друга связано как с природой самих металлов, так и образующейся на их поверхности защитной оксидной пленкой. Отсюда следует также, что каждому металлу присуща своя рациональная частота импульсов тока.

Термодинамическим расчетами показано, что диспергированные металлические частицы окисляются атомарным кислородом (АК) с образованием на их поверхности оксидной пленки. [3].

Установлено, что продукты, полученные в процессе электроэрозии представляют собой порошки исследуемых металлов. Электронными микроскопическими исследованиями выявлено, что кристаллиты порошков металлов имеют округлую (сферическую) форму с размерами 10-50 нм [2].

Особенностью полученных высокодисперсных порошков металлов является отсутствие у них пирофорных свойств, что вызвано образованием на их поверхности защитной оксидной пленки.

Таким образом в отличие от существующей в литературе точки зрения о невозможности электроискрового диспергирования металлов, имеющих на своей поверхности оксидные пленки с низким контактным сопротивлением в отсутствие металлов, образующих на поверхности оксидные пленки с высоки контактным сопротивлением, установлено, что указанные металлы (при использовании в процессе электродов и гранул из исследуемых металлов) также подвергаются электроискровому диспергированию при условии подачи на электроды импульсов тока рациональной частоты для исследуемы металлов. При этом в процессе электроэрозии получают чистые продукты- порошки искомым металлов.

Список литературы

1. Фоминский Л.П., Горожанкин Э.В. Способ получения металлического порошка.// А.с. СССР № 833377 30.05.81 (с приоритетом от 30.10.79).
2. Байрамов Р.К. Бутров А.В. Электроискровое диспергирование металлов и сплавов, образующих на своей поверхности оксидные пленки с низким контактным сопротивлением.// Цветные металлы. 2010. №11. С.70-72.
3. Байрамов Р.К. О поведении диспергированных частиц металла при их электроэрозии в водных и неводных растворах. // Цветные металлы. 2011. №6. С.38-44.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Байрамов Р.К.

Новомосковский институт (филиал) РХТУ им. Д.И.Менделеева

В [1] показано, что атомарный кислород (АК), образованный при термораспаде рабочего раствора существенно влияет на формировании и получения продуктов процесса электроэрозии алюминия. Небольшие количества АК при окислении металлических частиц способствуют получению диспергированного металла с частично окисленной поверхностью, который в объеме реагирует с водой с образованием гидроксидов алюминия. При значительных количествах АК окисление металлических частиц происходит с образованием на их поверхности защитной оксидной пленки, предохраняющей металл от взаимодействия с окружающей средой, в результате чего получается порошок металла.

По результатам термодинамических расчетов установлено, что изменение энергии Гиббса (ΔG) для реакций окисления диспергированных металлических частиц атомарным кислородом в 1,5 – 3,5 раза меньше, чем для реакции окисления частиц металла молекулярным кислородом, т.е. окислительном процессе принимает участие только атомарный кислород [2].

При электроискровом диспергировании металлов в диэлектрических органических жидкостях обнаружено, что продукты эрозии, на ряду с порошком исследуемых металлов, содержит карбиды металлов с разным соотношением атомов углерода и металла [3]. Увеличение в продуктах эрозии содержания полукарбидов никеля и железа (Ni_2S ; Fe_2S) в процессе электроэрозии указанных металлов в растворах, содержащих гептан (C_7H_{16}), дихлорэтан ($C_2H_4Cl_2$), четыреххлористый углерод (CCl_4) вызвано получением меньшего количества углерода в ряде гептан-четырёххлористый углерод [4].

Анализ литературных и экспериментальных данных позволяет следующим образом сформулировать основные закономерности процесса электроискрового диспергирования металлов.

- Наряду с физическими процессами (плавление, испарение, конденсация диспергированных металлических частиц), в зоне искрового разряда происходят и химические процессы (термическое разложение рабочего раствора с образованием продуктов распада, в том числе, активных компонентов- атомарного кислорода и атомов углерода; взаимодействия активных компонентов с диспергированными металлическими частицами).
- В зоне искрового разряда атомарный кислород, образующийся при терморазложении водных растворов, окисляет металлические частицы с получением диспергированного металла с частично окисленной поверхностью, который в объеме реагирует с водой с образованием гидроксидов металла, или, окисляет частицы металла, образует на их поверхности защитную оксидную пленку, предохраняющую металл от взаимодействия с окружающей средой и способствующую получению порошка металла.
- Атомы углерода, полученные при терморазложении диэлектрических органических жидкостей, реагируют с частью диспергированных металлических частиц с получением карбидов с разным соотношением атомов металла и углерода.
- Получение различных конечных продуктов в электроэрозионном процессе обусловлено образованием разного количества активных компонентов (атомарного кислорода и атомов углерода) при терморазложении рабочих растворов. При получении карбидов и порошков металлов процесс электроэрозии происходит в одну стадию, а при образовании гидроксидов металлов – в две стадии.

Список литературы:

1. Байрамов Р.К. Образование порошка алюминия при электроискровом диспергировании металла в водных растворах. Механизм процесса. //Цветные металлы. 2009. №10. С.69-71.
2. Байрамов Р.К. О поведении диспергированных частиц металла при их электроэрозии в водных и неводных растворах. //Цветные металлы. 2011. №6. С.38-44.
3. Асанов У.А., Сакавов И.Е. О природе продуктов электроэрозии ниобия и титана. // Изв. АН Кирг. ССР. 1967. №4. С.71-75.
4. Асанов У.А. О некоторых особенностях кристаллизации фаз, образующихся в плазме искрового разряда. // Изв. АН Кирг. ССР. 1979. №3. С.59-62.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УСКОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ

*Бардаханов С.П., Чакин И.К., Куксанов Н.К., Зобов К.В.,
Завьялов А.П., Голковский М.Г., Номоев А.В.,
Прозоренко П.С., Лыгденов В.Ц.*

Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А.Христиановича СО РАН,
Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН,
Новосибирский государственный университет,
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Одним из основных видов материалов для создания нанообъектов и развития нанотехнологий являются наноразмерные порошки широкого круга веществ, состоящие из соответствующих наночастиц. В то же время при реальной деятельности по разработке необходимых технологий и созданию сколько-нибудь значимых по масштабу производств существует острая потребность в самых различных нанопорошках, однако действующие в мире предприятия неспособны удовлетворить все нарастающий спрос на нанопорошки.

Целью настоящей работы является создание технологии производства наноразмерных порошков, состоящих из наночастиц различных веществ [1]. На данном этапе задача состоит в построении высокопроизводительного опытно-промышленного производства наноразмерных порошков оксидов на базе промышленного ускорителя электронов и исследование их свойств.

К настоящему времени реализован следующий процесс. Сфокусированный пучок электронов, выпущенный из ускорителя попадает в испаритель (сублиматор). Во внутреннюю емкость сублиматора насыпается исходный материал в количестве (в зависимости от масштабов оборудования) от нескольких сотен граммов до нескольких сотен килограммов, который нагревается пучком электронов. В результате образуется область плавления-испарения, из которой испаренный материал, сконденсировавшийся в виде твердых наночастиц, попадает в газовый тракт, в качестве газа может использоваться воздух, инертные и другие газы.

В полномасштабной схеме в сублиматор может осуществляться непрерывная подача сырья, и сублиматор генерирует наночастицы в непрерывном режиме при мощности до 70 кВт. Горячий газовый поток с наночастицами поступает из сублиматора в трубопровод длиной до 100 метров, в котором охлаждается, затем агломераты наночастиц отделяются от газа и улавливаются в циклонах и фильтре. Очищенный воздух выбрасывается в вытяжную вентиляционную систему производственного корпуса и далее в дымовую трубу.

В целом, в ходе испытаний, состоявших из эксплуатации установки с постановкой различных задач, проводился (помимо управления параметрами ускорителя) контроль количества загружаемого и испарившегося сырья, степени осаждения целевого продукта (нанопорошка) в различных частях установки, температуры, влажности и скорости потока в различных участках тракта, количества уловленного порошка, отбор различных образцов с целью оценки их свойств, и другие технологические оценки. Для диоксида кремния (SiO_2) при мощности в пучке 70 кВт производительность составила примерно 6-7 кг/час нанопорошков с удельной поверхностью от 60 до 220 $\text{м}^2/\text{г}$, минимальный средний размер наночастиц составил 12 нм.

Кроме того, получены наноразмерные порошки ряда других оксидов, а также металлов и других соединений, композитные наночастицы различного типа, изучены их основные физико-химические свойства в сопоставлении с известными нанопорошками, исследован ряд возможных применений. Получение порошков по описываемому способу может обеспечить конкурентные преимущества в продвижении нового продукта на рынок.

Соответствующие разделы работы выполнены при поддержке Междисциплинарных проектов СО РАН №27 и №36 2012-2014 г., Программы Президиума РАН №7, Интеграционного проекта между СО РАН и НАН Беларуси, Гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2012-2013.

Список литературы:

1. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В., Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении., Доклады Академии Наук. 2006. т. 409. №3, с. 320-323.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ФОТОКАТАЛИ- ТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO_2

Сотникова Л.В., Степанов А.Ю., Владимиров А.А., Дягилев Д.В.
ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»

Фотоэлектрохимические свойства систем на основе TiO_2 в последнее время привлекают к себе большое внимание. Повышенный интерес к этим системам направлен на поиск путей создания самоочищающихся поверхностей и устройств очистки окружающей среды работающих на принципах фотокатализа.

Настоящая работа посвящена исследованию композиции на основе TiO_2 и поливинилового спирта (ПВС). Синтез TiO_2 проводили при $T = 60^\circ\text{C}$ осаждением из 15% (в пересчете на TiO_2) спиртового раствора TiCl_4 в 0,1% водный раствор ПВС в присутствии 15% раствора NH_4OH . Осадок высушивали и обжигали в муфельной печи в интервале $400 - 800^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов TiO_2 проводили на дифрактометре «ДР-02 РАДИАН». На основе анализа кристаллической структуры рассчитывались размеры области когерентного рассеивания (ОКР) значения которых приведены в таблице 1. В качестве образца сравнения был использован фотокатализатор Degussa P25.

Таблица 1.

Условия синтеза и физико-химические характеристики образцов TiO_2

№	Температура обжига, $^\circ\text{C}$	Время обжига, мин	Состав фотокатализатора, %		Размеры ОКР, нм	Константа скорости реакции фотодегградации, %/мин
			рутил	анатаз		
1	400	60	3	97	21	0,99
2	500	60	2	98	22,5	1,14
3	600	60	15	85	24	0,76
4	700	60	36	64	24	0,87
5	800	60	90	10	21	0,1
6	P25(Degusa)		12	88	30	1,10

Как видно из данных таблицы 1, выбранная методика синтеза позволяет получить TiO_2 с различным процентным содержанием анатаза от 10 до 100 %.

Для исследования фотокаталитической активности были приготовлены образцы, содержащие TiO_2 в матрице ПВХ (4% водный раствор ПВХ). На рис.1 приводятся изображения исследуемых систем ПВХ - TiO_2 полученные методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе ФемтоСкан.

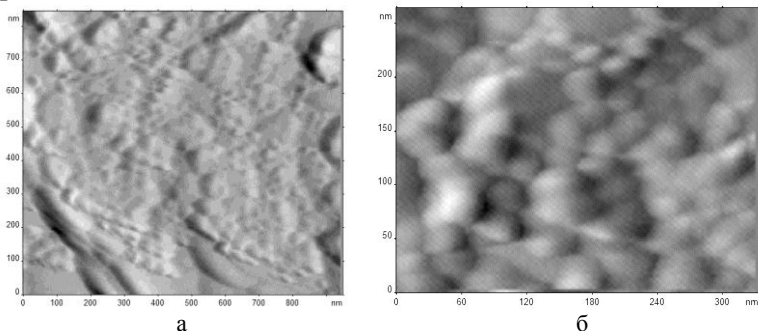


Рис. 1. АСМ изображение систем ПВХ - TiO_2 : а- АСМ изображение системы на основе TiO_2 полученного при температуре обжига $400\text{ }^\circ\text{C}$; б- АСМ изображение системы на основе TiO_2 полученного при температуре обжига $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Фотокаталитическую активность исследуемых образцов определяли с помощью спектрофотометра SHIMADZU UV-2550 по реакции фотодеградации красителя – метилового оранжевого (МО). Эксперимент по окислению МО в присутствии ПВХ - TiO_2 проводили под действием УФ-лампы ДРТ-125-1 в течение 2-х часов отбирая пробы раствора с равным интервалом облучения до полного обесцвечивания раствора. За ходом реакции следили по уменьшению интенсивности полосы поглощения красителя с $\lambda_{\text{max}} = 461\text{ nm}$. Полученные данные были использованы для расчета констант скорости реакции фотодеградации, данные, которых приведены в таблице 1.

Таким образом, наши эксперименты на композиции ПВХ - TiO_2 , показали перспективность использования таких систем для создания фотокаталитических устройств и самоочищающихся поверхностей.

Работа выполнена на приборах ЦКП научным оборудованием КемГУ, при финансовой поддержке ФЦП ГК № 14.740.11.0261 и РФФИ № 11-02-01158а.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ И ТВЕРДО-ЖИДКОСТНЫЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ВНЕДРЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Дорофеев Г.А., Лубнин А.Н., Ладьянов В.И.
ФТИ УрО РАН, Ижевск

Методами рентгеновской дифракции, рентгенфотозлектронной спектроскопии и химического анализа проведено сравнительное исследование кинетики и механизмов механохимических реакций в шаровой планетарной мельнице в системах α -Ti – графит и α -Ti – жидкие углеводороды (толуол, н-гептан). В случае смеси порошков титана и графита в атомном соотношении Ti(50)C(50) получен нанокристаллический TiC. При разной энергонапряженности мельницы реализованы постепенная и взрывная реакция синтеза. Найдена величина критической энергонапряженности, при которой происходит переход от постепенной к взрывной кинетике. Показано, что состояние системы Ti-C непосредственно перед началом реакции характеризуется нанокристаллической структурой титана, отсутствием рефлексов графита и наличием диффузного гало в рентгеновских дифрактограммах, присутствием химических межатомных связей типа Ti-C и одинаково независимо от последующей кинетики механосинтеза TiC. Критическая доза механической энергии, необходимая для начала реакции, как по взрывной, так и постепенной кинетике, одинакова и не зависит от энергонапряженности мельницы. В случае системы Ti – жидкие углеводороды с различным атомным соотношением углерод/водород (толуол, н-гептан) механохимическая реакция идет по пути формирования нанокристаллического твердого раствора α -Ti(C,H) и затем нанокристаллической ГЦК-фазы на основе Ti. ГЦК-фаза метастабильна, она распадается на α -Ti и равновесную фазу внедрения на основе титана при низкотемпературном (550 °C) отжиге. Причем, отжиг в вакууме приводит к образованию стабильного карбида TiC, а отжиг в аргоне – стабильного карбогидрида T(C,H).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума УрО РАН (проект № 12-Т-2-1014).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Лернер М.И., Домашенко В.В., Глазкова Е. А.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

Особые свойства наночастиц по отношению к массивному материалу, в основном, определяются размерным фактором. Дальнейший прогресс в области получения наноразмерных сред с новыми свойствами, и, как следствие, модификация или создание перспективных материалов, связан с синтезом многокомпонентных наночастиц. Многокомпонентные наночастицы, в том числе и биметаллические, являются наноматериалами, содержащими две или более металлических фазы в объеме индивидуальной наночастицы. Многокомпонентные наночастицы могут дать новые возможности в различных междисциплинарных областях, включая медицинскую диагностику, технологию «зеленой» энергетики, современное материаловедение, химию, медицину, биологию, защиту окружающей среды и т.д.

В работе исследовалась возможность синтеза электрическим взрывом проводников наноразмерных частиц, содержащих две разнородные металлические фазы на уровне отдельной наночастицы, и изучались их характеристики.

Для синтеза биметаллических наночастиц использовался параллельный электрический взрыв 2-х проводников [1] из металлов с подобными и отличающимися электро- и теплофизическими характеристиками. Геометрические размеры проводников и параметры электрического контура выбирались таким образом, чтобы обеспечить эффективное диспергирование металлов (плотность тока через проводники $10^6 \dots 10^7$ А/см²) и требуемый стехиометрический состав нанопорошков.

Ранее [2], на основании методов рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что при совместном взрыве проводников из различных металлов образуются интерметаллиды определенного состава и отдельные монометаллические частицы. Поверхностные и приповерхностные слои наночастиц, полученных при взрыве пары проводников Al и Cu, обогащены медью.

Однако в результате наших исследований нанопорошков, полученных параллельным электрическим взрывом проводников из разных металлов с помощью электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL, Япония) с микроанализатором и рентгенофазового анализа было обнаружено, что образующиеся наночастицы, помимо интерметаллидов и монометаллических частиц, также состоят из субструктур с фазовым составом, идентичным составу распыляемых проводников. Субструктуры расположены в объеме отдельной наночастицы. Данный способ синтеза позволяет получать биметаллические частицы из металлов с резко отличающимися теплофизическими свойствами, в частности, имеющих разные температуры кипения (Al/Ni, Al/Fe, Zn/Ni и т.д.). При этом соотношение металлов в наночастице можно регулировать, изменяя массу распыляемых проволок.

Было установлено, что биметаллические наночастицы в химических реакциях ведут себя иначе, чем наночастицы металлов из которых они состоят. В частности, при их окислении наблюдается выраженное неаддитивное тепловыделение, т.е. тепловой эффект реакции выше, чем суммарный тепловой эффект при окислении монометаллических частиц и их смесей. При взаимодействии биметаллических наночастиц с водой наблюдалось образование оксидов металлов, тогда как монометаллические наночастицы из данных металлов в обычных условиях с водой практически не взаимодействовали.

Таким образом, биметаллические наночастицы демонстрируют свойства отличные от свойств монометаллических частиц или их смесей и являются новым объектом. Характеристики таких наноматериалов, наряду с размерным фактором, определяются гетерогенной структурой и сложным фазовым составом наночастиц.

1. Домашенко В.В., Первиков А.В. Получение многокомпонентных частиц металлов // Материалы 1-й Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии. 26-29 апреля 2011, г. Томск, с. 68.

2. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Яблуновский Г.В. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков сплавов и интерметаллидов / Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. № 4, с. 71-74.

ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАССИВОВ НАНОЧАСТИЦ Au НА ПОВЕРХНОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO

*Жилин Д.А.^{1,2}, Лянгузов Н.В.^{1,2}, Кайдашев Е.М.^{1,2},
Распопова Е.А.¹, Цатурян А.А.¹*

¹ЮФУ, Ростов-на-Дону,

² НИИ механики и прикладной математики ЮФУ,
Ростов-на-Дону,

Локальное усиление электромагнитного поля вблизи наночастиц благородных металлов и связанное с ним усиление комбинационного рассеяния биологических и химических веществ представляет практический интерес при разработке хемо- и биосенсоров [1], исследовании увеличения эффективного сечения люминесценции [2] и поглощения света [3] для светоизлучающих устройств и увеличения эффективности солнечных элементов. Точность и способы контроля геометрических параметров нанообъектов требуют весьма обширных исследований. Поэтому, целью данной работы было исследование возможности управления морфологическими параметрами наночастиц Au (формой, размером, плотностью поверхностного распределения). В задачи входило определение влияния длительности процесса синтеза на размеры формируемых частиц, а также изучение влияния морфологии на особенности спектров поглощения, связанных с плазмонными резонансами. Получение массивов наночастиц Au проходило в два этапа: 1 – напыление пленок Au методом импульсного лазерного напыления (ИЛН) в атмосфере Ar при давлении 70 Па за различное количество импульсов; 2 – термический отжиг в инертной атмосфере при температуре 550 °С. В качестве подложек использовались пластины плавленого кварца. Предварительно проводилось напыление пленки ZnO методом ИЛН (в атмосфере кислорода, при давлении 2×10^{-2} mbar, температуре подложки 600 °С, количестве импульсов $N=4000$). Толщина пленок ZnO составляла ~ 80 нм. Таким образом, были получены 4 образца с различной толщиной исходной пленки Au: 7.5, 10, 12 и 14 нм. Морфология полученных объектов изучалась методом

сканирующей электронной микроскопии. Полученные микрофотографии обрабатывались компьютерной программой анализа изображений ImageJ. В качестве размерного параметра частицы выбирался диаметр окружности площадью, равной площади, занимаемой частицей на поверхности [4]. Далее, на основании полученных данных строились гистограммы статистического распределения частиц по размерам, и в качестве среднего размера частиц принималось положение максимума распределения. При увеличении толщины исходной пленки средний размер частиц Au монотонно возрастал (17 нм, 25 нм, 31 нм и 37 нм для пленок толщиной 7.5, 10, 12 и 14 нм, соответственно). Ширина распределения так же увеличивалась и составила 20 нм, 35 нм, 50 нм и 65 нм, соответственно, что обусловлено появлением и возрастанием доли более крупных частиц (более 80 нм). В спектрах оптической плотности исследованных образцов в области длин волн 600 – 800 нм присутствовал широкий пик, связанный с локализованной плазмонной модой в частицах Au. Наблюдался его сдвиг в сторону больших длин волн и уширение по мере возрастания среднего размера частиц. Так же, вблизи значения 360 нм в спектрах присутствовали характерные особенности, связанные с краевым поглощением в пленке ZnO. Данные свойства согласуются с наблюдениями, описанными ранее в работе [4].

Таким образом, показана возможность управления морфологическими параметрами и оптическими свойствами массивов наночастиц Au.

[1] David C., Guillot N., Shen H., Toury T., M. Lamy de la Chapelle // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 475501.

[2] Lu H., Xu X., Lu L., Gong M., Liu Y. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20. P. 472202.

[3] Schaadt D.M., Feng B., Yu E.T. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86. P. 063106.

[4] Лянгузов Н.В., Кайдашев В.Е., Широков В.Б., Кайдашев Е.М. // *ЖТФ*. 2012. Т. 82. Вып. 10. С. 90–95.

ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ZnFe_2O_4 МЕТОДОМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

*Ефимов А.В., Мардасова И.В., Абдулвахидов К.Г.,
Лянгузов Н.В.*

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Настоящая работа посвящена исследованию взаимосвязи между структурными параметрами, электрофизическими свойствами и приложенными на стадии приготовления керамики ZnFe_2O_4 величинами силовых воздействий в сочетании со сдвиговой деформацией.

Приготовление образца проходило в 2 этапа. На первом этапе из имеющихся стехиометрических смесей ZnO и Fe_2O_3 при температуре 1200°C синтезировался феррит цинка ZnFe_2O_4 в течении 3 часов. Далее синтезированный порошок ZnFe_2O_4 строго дозированными партиями загружался между наковальнями Бриджмена, где нижняя из наковален совершала вращательное движение с заданной угловой скоростью ω . При одном давлении обработке подвергались 10 партий, из которых, после растирания в ступе, изготавливался один керамический образец. В результате структурно-морфологических изменений, твердое тело переходит в метастабильное, а иногда и в неравновесное состояния, и такому телу характерна большая реакционная активность. Распределение зерен керамики по размерам имеет мультимодальный характер. Размеры ОКР (областей когерентного рассеяния) и микродеформации ZnFe_2O_4 изменяются коррелировано.

В работе установлено, что в процессе механоактивации в интервале давления 80–320 МПа симметрия кристаллической структуры ZnFe_2O_4 при комнатной температуре не изменяется и остается кубической.

Так же показано, что, изменяя концентрацию структурных дефектов, генерируемых в процессе механоактивации, можно управлять диэлектрическими и электрофизическими свойствами керамики ZnFe_2O_4 .

В работе обсуждаются вероятные причины обнаруженных особенностей поведения исследованных зависимостей.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СЕГНЕТОЖЕСТКОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС

Еремкин В.В., Мараховский М.А., Панич А.А., Смотраков В.Г.
НКТБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону

В работе изучена возможность снижения температуры спекания материала $PbZr_{0.44}Ti_{0.44}(Mn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_{0.06}O_3$ [1] за счет применения современных методов механической активации и изменения последовательности химических реакций при синтезе.

При синтезе из простых оксидов после смешения в барабанной мельнице (75 об/мин) порошки подвергались помолу в планетарной мельнице (2 ч) и последующей термообработке. При указанном в [1] режиме синтеза (850 °С, 2 ч) нам не удалось получить твердый раствор, фазовый состав которого соответствует морфотропной фазовой границе (МФГ). Поэтому после промежуточного помола в барабанной мельнице был проведен повторный синтез при 900 °С (2 ч). После него фазовый состав твердого раствора соответствует МФГ при равном соотношении тетрагональной и ромбоэдрической фаз.

Ранее, с применением прекурсора, содержащего все элементы, входящие в позицию В перовскитовой решетки, нам удалось снизить температуру синтеза ЦТС-19 до 750 °С. В настоящей работе в качестве прекурсора использован твердый раствор $Zn_{0.02}Mn_{0.02}Nb_{0.08}Ti_{0.44}Zr_{0.44}O_2$. После предварительного смешения соответствующие оксиды обрабатывались в планетарной мельнице в течение 5 ч и обжигались при 1200 °С (4 ч). После добавления PbO порошок подвергался 2 ч помолу в планетарной мельнице и синтезу при 700 °С (2 ч), после которого фазовый состав соответствует МФГ.

Для приготовления керамики использовались три порошка:

I – синтезированный в две стадии (850 и 900 °С);

II – порошок I, обработанный 2 ч в планетарной мельнице;

III – синтезированный с применением прекурсора при 700 °С.

Средний размер первичной частицы не превышал 0.3 мкм. Средний размер агломерата D_a , зависимости плотности ρ , среднего размера зерна керамики D_z , диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, коэффициента электромеханической связи k_p , пьезомодуля d_{31} и механической добротности Q_m от температуры спекания $T_{\text{сп}}$ приведены в таблице.

№	D_a , мкм	$T_{\text{сп}}$, °C	ρ , г/см ³	D_z , мкм	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$\text{tg}\delta$, %	k_p	$-d_{31}$, пКл/Н	Q_m
I	2.9	1000	6.95	1.1	-	-	-	-	-
		1050	7.36	1.1	1000	1.2	0.51	100	1400
		1100	7.79	1.7	1200	0.4	0.56	120	2000
		1150	7.80	1.6	1100	0.4	0.58	120	1600
		1200	7.84	1.5	1100	0.4	0.55	110	2000
		1250	7.81	1.6	1000	0.4	0.54	110	1800
II	1.6	1000	7.58	1.0	1100	0.5	0.59	120	1700
		1050	7.80	1.3	1200	0.4	0.61	130	1900
		1100	7.92	1.5	1200	0.4	0.62	130	1900
		1150	7.90	1.6	1200	0.4	0.61	130	2000
		1200	7.92	1.6	1200	0.4	0.60	120	2300
		1250	7.85	1.8	1100	0.4	0.60	120	1900
III	2.0	1000	7.73	1.1	900	0.4	0.57	100	1700
		1050	7.83	1.1	900	0.4	0.60	110	1800
		1100	7.89	1.1	800	0.4	0.59	100	1800
		1150	7.89	1.1	800	0.4	0.57	90	1600
		1200	7.83	1.1	700	0.4	0.54	80	1700
		1250	7.74	1.3	700	0.4	0.52	80	1900

Таким образом, задачу по снижению температуры спекания сегнетожесткого материала вплоть до 1000 °C можно решить не меняя его химической композиции за счет использования двухстадийной схемы синтеза с последующей деагломерацией порошка, либо с применением прекурсора, содержащего все элементы, входящие в позицию В перовскитовой решетки. Благодаря более крупному размеру зерна наилучшими функциональными параметрами обладает керамика, полученная по двухстадийной схеме синтеза.

1. Nishida M., Ouchi H. Improvements in and relating to ceramic compositions. – GB patent N 1376013, Publ. 04.12.1974.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОМОЛА В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Еремкин В.В., Нагаенко А.В., Панич А.А., Смотраков В.Г.

НКТБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону

За исключением тех случаев, когда высокая пористость является одним из основных требований, предъявляемых к технической керамике, при ее получении желательное достижение максимальной плотности и однородного распределения зерна по размеру. Как правило, необходим минимальный средний размер зерна, обеспечивающий высокую механическую и диэлектрическую прочность, однако для пьезоэлектрических керамик характерна прямо пропорциональная зависимость пьезоэлектрических модулей от размера зерна. Поскольку возникающие на стадиях приготовления порошка и формовки заготовок дефекты, как правило, не устраняются, а лишь усиливаются на стадии спекания, микроструктура керамики, во многом определяющая ее свойства, задается на этих этапах. Высокодисперсные, химически однородные порошки могут быть получены методом химического соосаждения, либо твердофазным синтезом с применением высокоэнергетического помола. Первый метод требует дорогостоящего сырья, и применим к относительно простым по химической композиции материалам. При втором методе используются традиционные для керамического производства реактивы.

В работе исследовано влияние механической активации в планетарной мельнице на условия синтеза, спекания, микроструктуру и основные свойства сегнетомягких пьезокерамических материалов: $\text{Pb}_{0.975}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_{0.01}\text{Sr}_{0.005}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3 + 1.4 \text{ \% вес. } \text{Bi}_2\text{O}_3$ (ЦТС-83) и $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + 1 \text{ \% вес. } \text{Nb}_2\text{O}_5$ (ЦТС-19). Материалы имеют относительно простые химические композиции, незначительно отличающиеся от состава двухкомпонентной системы твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС) в окрестности морфотропной фазовой границы (МФГ), поэтому полученные результаты могут быть распространены на обширный класс пьезокерамик.

Известно, что при твердофазном синтезе ЦТС, состав которого соответствует МФГ, первоначально формируются фазы удаленные от нее. Повышение температуры синтеза сопровождается взаимным растворением этих фаз, причем скорость гомогенизации твердого раствора зависит от реакционной способности исходных веществ, наличия модифицирующих добавок и режимов механической обработки. В случае ЦТС-83, кратковременный помол (2 ч) исходной шихты в планетарной мельнице позволяет снизить температуру синтеза до 800 °С. При твердофазном синтезе ЦТС-19 из простых оксидов реакция проходит полностью лишь при механической активации шихты и в две стадии (800 + 900 °С). Температура синтеза ЦТС-83 и ЦТС-19 может быть снижена до 750 °С при использовании прекурсора, представляющего собой твердый раствор, содержащий все элементы, входящие в позицию В перовскитовой решетки.

Для порошков ЦТС-83 можно выделить два типа агломератов. Наиболее крупные (от 5 до 45 мкм), по-видимому, формируются из-за наличия жидкой фазы, связанной с избыточным количеством низкоплавкого модификатора Vi_2O_3 . Их концентрация снижается до нуля при температуре синтеза 750 °С. Второй тип агломератов со средним размером от 1.5 до 3 мкм может быть связан с процессами рекристаллизации при синтезе. Из-за относительно крупного размера первичных частиц прекурсора, полученного твердофазным синтезом, средний размер агломерата второго типа при использовании прекурсора несколько выше, несмотря на более низкую температуру синтеза. Это справедливо и для порошков ЦТС-19, в которых крупные агломераты отсутствуют вообще. Кратковременная (2 ч) обработка порошков в планетарной мельнице позволяет полностью разрушить крупные агломераты и уменьшить размер агломератов второго типа.

Установлено, что для получения высокоплотной керамики в диапазоне температур спекания от 1000 до 1250 °С необходимо одновременное выполнение двух условий: полноты синтеза и среднего размера агломерата в диапазоне от 1 до 1.5 мкм. Применение более тонких порошков не приводит к увеличению плотности керамики или снижению температуры ее спекания, однако активизирует испарение оксида свинца из образцов в процессе нагрева до температуры спекания. Из-за особенностей химической композиции в керамике ЦТС-19 этот эффект более заметен.

МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС, ОСНОВАННЫЕ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АМОРФНЫХ ФАЗ

Нестеров А.А., Панич А.А., Доля В.К., Васильев И. В.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Электрофизические параметры (ЭФП) пьезокерамических материалов предопределяются степенью и видом их структурирования на нано- мезо- микро- и макроуровнях. Это связано с тем, что они зависят не только от факторов, влияющих на значение спонтанной поляризации микрочастиц в заданном температурном интервале, но также от архитектуры образца, совокупность элементов которой предопределяет его механические характеристики. Многообразие факторов, способных варьировать ЭФП пьезокерамики, с одной стороны, затрудняет создание технологий, позволяющих повысить воспроизводимость конечного продукта, но с другой открывают возможность создания материалов с задаваемой совокупностью механических, пьезоэлектрических и диэлектрических свойств.

Очевидно, что все виды структурирования неразрывно связаны между собой и любые изменения в одном из них неизбежно приведут к большим или меньшим изменениям (количественного или качественного характера) – в других. Поэтому целью данной работы было исследование влияния аморфных ультраразмерных порошков фаз различного состава не только на процесс формирования зёрен при спекании керамики, но и на процессы возможной деградации пьезофазы, лежащей в основе пьезоматериала, а также на элементы её архитектуры.

В качестве модельного объекта использована пьезофаза ЦТС- ЦНН порошки которой со средним диаметром 0,45 мкм были получены методом «химической сборки». В качестве добавок использованы ультрадисперсные аморфные порошки на основе фаз системы $\text{В}_2\text{О}_3 - \text{РbО} - \text{ZnO}$, полученные конденсационными (диаметр частиц менее 220 нм) и дисперсионными методами (диаметр частиц менее 340 нм). Выбор данной системы предопределялся широкой областью существования в ней стеклофаз с относительно низкими температурами их размягчения (360 – 420°С), хорошим смачиваем зерен керамики расплавом, а также малой вероятностью химического взаимодействия добавок с пьезофазой.

В качестве добавки второго типа использовалась H_3PO_4 , которая при нагревании взаимодействует с частицами пьезофазы по поверхности, образуя стеклофазы системы $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{TiO}_2$, имеющие температуру размягчения $\geq 850^\circ\text{C}$.

Для изготовления шихты суспензия порошка стеклофазы в этаноле или 10% водный раствор H_3PO_4 смешивалась с порошком пьезофазы в планетарной мельнице. Отдельные партии полученных заготовок обжигались при температурах 900, 1000, 1050, 1100, 1150 и 1200°C (время изотермической выдержки от 1 до 6 часов). Плотность образующейся керамики, содержащей менее 2,5 мас.% добавки любого вида, в интервале температур 900 – 1100°C растет, как по мере увеличения времени, так и температуры нагревания. Рост температуры спекания не способствует дальнейшему росту плотности образцов, что связано с резким увеличением скорости вторичной рекристаллизации в системах с добавками боратного стекла или с изменением плотности упаковки зёрен (добавка фосфатных фаз).

При содержании боратного стекла в системе до 2,5 масс.% и фосфатного до 1,5% масс.% рост плотности керамических каркасов приводит к увеличению диэлектрической проницаемости материалов и росту значений их пьезохарактеристик. По мере дальнейшего увеличения массовой доли добавок в системах, значения ЭФП снижаются (рис.1).

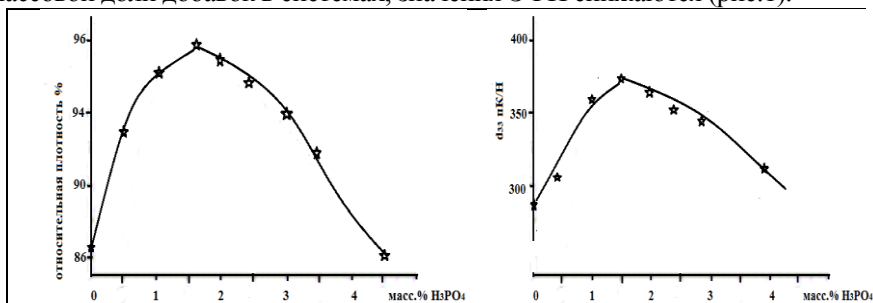


Рисунок 1. Изменения плотности (слева) и значений пьезомодуля d_{33} (справа) керамики ЦТС, изготовленной с использованием добавки H_3PO_4 .

Установлено, что указанные изменения в системах зависят не только от условий спекания керамики, но и от размеров частиц, вводимых в шихту стеклофаз системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{ZnO}$, а также от способов их синтеза. Отмечено изменение точки Кюри пьезоматериалов с ростом концентрации добавки в системе. В работе обсуждены механизмы взаимодействия стекла с пьезофазой, и возможности использования полученных результатов в технологии пьезокерамики.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А.

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

В настоящее время оксиды металлов составляют 80 % объема рынка нанопорошков. Одним из наиболее эффективных способов получения оксидных порошков является химический метод, основанный на синтезе гидроксидов и/или оксигидроксидов (прекурсоров), с последующим их прокаливанием до соответствующих оксидов. Наряду с оксидными порошками в современных технологиях также широко используются и керамические материалы. При этом наиболее перспективными с точки зрения эксплуатационных свойств являются нанокристаллические и наноструктурные материалы.

Исследованы закономерности синтеза широкого круга оксидных материалов, получаемых химическим методом из растворов солей. На примере получения нанокристаллических порошков MeO_2 (где $Me = Ti, Zr, Hf$) показано, что фазовый состав и параметры атомно-кристаллической структуры оксидных частиц, образующихся в результате термической обработки соответствующих оксигидроксидов (прекурсоров) зависят, как от условий синтеза прекурсоров, так и типа и параметров термообработки. Показано, что в ходе дегидратации и последующей кристаллизации рентгеноаморфных прекурсоров происходят существенные изменения в локальной структуре вещества.

Показано, что использование ультразвукового и магнитно-импульсного прессования, приводящее к получению компактированных пористых образцов ZrO_2 , сопровождается существенным изменением фазового состава, обусловленным полиморфным превращением $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$. В тоже время совмещение процесса дегидратации прекурсора в вакууме с последующим магнитно-импульсным прессованием позволяет сохранить фазовый состав образца. Установлено, что использование метода горячего прессования позволяет получать плотные керамические образцы 2YSZ с высокой прочностью. Выявлена взаимосвязь морфологического строения частиц исходных порошков и микроструктуры получаемого керамического материала.

СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ В МАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Шорохов Е.В.¹, Зельдович В.И.², Бродова И.Г.², Хомская И.В.², Фролова Н.Ю.², Хейфец А.Э.², Ширинкина И.Г.², Петрова А.Н.², Абрамов А.В.¹, Минаев И.В.¹, Жгилев И.Н.¹, Насонов П.А.¹, Оглезнева Н.П.¹

¹Российский федеральный ядерный центр - ВНИИТФ им. акад. Е.И. Забабахина, Снежинск

²Институт физики металлов Уральского отделения РАН, Екатеринбург

Приводятся результаты изучения структурных и механических характеристик титана, меди и алюминиевых сплавов после динамического канального углового прессования (ДКУП). Описывается метод ДКУП и режимы экспериментов, в которых образец движется в пересекающихся каналах со скоростью несколько сот метров в секунду. Расчетно, с привлечением метода конечных элементов, рассматривается течение материала при скоростях деформации 10^5с^{-1} и давлениях ~ 5 ГПа. Сравнивается напряженно деформационное состояние материалов при РКУП (статика) и ДКУП. Анализируются механизмы измельчения исходной крупнозернистой структуры при высокоскоростной деформации. Отмечается роль нестабильности и негомогенности пластического течения, приводящего к локализации деформаций и появлению эволюционирующих в процессе деформации полосовых структур.

Показано, что в меди, при ДКУП, вначале происходит процесс деления сформированной тонкой волокнисто-полосовой структуры поперечными границами, затем включаются ротационные моды деформации, которые вызывают развороты одних участков по отношению к другим и возникают новые большеугловые границы. Фрагментация структуры до нескольких сот нанометров происходит на фоне активно протекающих процессов деформационного упрочнения и непрерывной динамической микрокристаллизации. Высокоскоростная деформация повышает

твердость меди в 2.2 раза, а прочность возрастает в 1.4 раза. Обнаружено, что удельное электросопротивление субмикро и нанокристаллической меди, измеренное при температуре жидкого гелия 4.2 К, в 5 раз превышает электросопротивление меди в полностью отожженном крупнозернистом состоянии. Этот эффект обусловлен повышенной концентрацией дефектов и размером зерен-субзерен, однако определяющий вклад вносит рассеивание электронов на их границах.

В титане, деформированном при температуре 500⁰С, основным механизмом релаксации сдвиговых напряжений является фрагментация структуры и локализованная деформация. Локализованная деформация происходит с образованием протяженных наклонных полос и в участках по границам зерен. В полосах происходит повышение температуры с последующей рекристаллизацией. В деформированных участках, окаймляющих крупные зерна, рекристаллизованные зерна появляются в результате вращения и локального повышения температуры. При увеличении числа проходов измельчение структуры продолжается. Прочностные характеристики при этом возрастают. Установлено, что деформированная часть структуры имеет субзеренное строение. Размер субзерен лежит в диапазоне 100-200нм. Приводятся результаты деформирования титана, заключенного в медную оболочку. При таком способе деформации в титане отмечается возникновение многообразных двойниковых структур с высокой плотностью дислокаций.

Для алюминиевых сплавов установлено, что механизмы формирования ультрамелкокристаллического (УМК) состояния зависят от состава, числа проходов образца по каналам и его скорости. Приводятся результаты анализа высокоскоростного деформирования образцов из алюминиевых сплавов А1-3003 и А1-7075 в пересекающихся каналах. Отмечается роль ротационной неустойчивости течения и динамической рекристаллизации в процессе фрагментации структуры материалов до размерностей в несколько сот нанометров.

Работа поддержана РФФИ (11-03-00047), Президиумом РАН (12-П-2-1030) и УрО РАН (11-2-11-ЯЦ 2011)

ФИЗИКО-ХИМИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН И НЕОБЫЧНЫЕ СВОЙСТВА ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Валиев Р.З.

Институт физики перспективных материалов и Наноцентр,
Уфимский государственный авиационный технический университет

В последние годы разработка объемных наноструктурных металлических материалов становится одним из наиболее актуальных направлений современного наноматериаловедения. Создание наноструктур в металлах и сплавах открывает путь для получения необычных свойств, весьма привлекательных для инновационных применений.

Особое внимание в этой теме привлекает использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД), поскольку это дает возможность получения объемных наноструктурных материалов из различных металлов и сплавов [1,2]. Кроме того, в настоящее время здесь происходит переход от лабораторных методов ИПД к созданию опытно - промышленных ИПД – технологий. В докладе детально рассмотрены эти новые тенденции в развитии методов получения объемных наноматериалов.

Большой прогресс был получен в последние годы также в разработке физических принципов повышения свойств наноматериалов.

В докладе показано, что, используя принципы зернограницной инженерии, т.е. создавая преимущественно большеугловые границы зерен с неравновесной структурой или формируя зернограницные сегрегации и выделения, удастся обеспечить в наноматериалах уникальное сочетание высокой прочности и пластичности и, как результат, получить материалы с высокой усталостной прочностью, долговечностью и повышенными другими механическими свойствами.

Наноструктурирование методами ИПД оказывает кардинальное влияние на развитие фазовых превращений в металлах и сплавах, и, как результат, становится возможным управлять их

функциональными свойствами – магнитными, электрическими, эффектами памяти формы и другими [3].

В докладе также рассмотрены первые опытные изделия для перспективных применений в технике и медицине, и обсуждается высокий инновационный потенциал этих разработок.

Литература

1. Ruslan Valiev, Nanostructuring of Metals by Severe Plastic Deformation for Advanced Properties, *Nature Materials*, Vol. 3, pp. 511-516 (2004).
2. Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – Академкнига, Москва, 2007.
3. R.Z. Valiev, A.A. Nazarov, Bulk nanostructured materials by SPD processing: techniques, microstructures and properties, in: *Bulk Nanostructured Materials* (eds. M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu), 2009, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 21- 48.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Дзидзигури Э.Л.

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

В работе исследована структура нанопорошков металлов Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, полученных восстановлением из гидроксидов при различных температурах, Hf и Ta, синтезированных методом магнитермического восстановления. Вещество в этих случаях получается или выдерживается определённое время при высоких температурах. Вследствие этого структура материала имеет время для релаксации. Поэтому порошки, полученные данными методами, обладают наиболее равновесной для наноматериалов структурой, максимально свободной от внутренних напряжений, деформаций и дефектов.

Изучение структуры нанопорошков металлов проводилось методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии высокого разрешения. Эти методы исследования взаимно дополняют друг друга и позволяют получить объективную информацию о строении материала.

Результаты экспериментов показали, что в наноразмерных порошках металлов наблюдается ряд особенностей структурного состояния, отличающих их от крупнокристаллических аналогов. Это уменьшение периода кристаллической решётки, уменьшение ширины большеугового пика интенсивности и одновременное увеличение ширины малоугового пика интенсивности, уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния, глубокое разделение α -дублетности. Полученные результаты свидетельствуют о том, что наноразмерные порошки металлов имеют высокую степень совершенства структуры.

Данные результаты противоречат распространённому мнению, что наноразмерные материалы имеют сильно неравновесную структуру с большим количеством дефектов.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СРЕД С НАНОЧАСТИЦАМИ С РАЗЛИЧНЫМ СТРОЕНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ

*Сызранцев В.В., Зобов К.В., Завьялов А.П., Номоев А.В.,
Лыгденов В.Ц., Раднаев Б. Р., Бардаханов С.П.*

Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А.Христиановича СО РАН,
Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Одно из важнейших направлений нанотехнологий связано с производством наноразмерных порошков разнообразных веществ, добавки которых даже в небольшом количестве зачастую придают материалам уникальные свойства, как за счет малости размеров наночастиц, так и важных особенностей в строении их поверхности. В более общем плане и среды, состоящие из коллективов наночастиц, могут проявлять новые свойства.

Целью настоящей работы является поиск связи размерных и поверхностных параметров наночастиц, составляющих нанопорошки, с реологическими, конструкционными и функциональными свойствами различных сред, в которых включенные наночастицы содержатся в широком диапазоне концентраций. В качестве основного источника наночастиц используются наноразмерные порошки, полученные по новому способу из газовой фазы [1], в то же время в некоторых случаях проводится сравнение со свойствами сред, содержащих нанопорошки других производителей.

В частности, проводятся исследования зависимости вязкости жидких дисперсий от вида и концентрации диспергируемых наночастиц. Использовались наноразмерные порошки диоксида кремния «Таркосил» [1] с удельной поверхностью 54, 74, 94 и 151 м²/г, что соответствует средним размерам частиц 50, 37, 29 и 18 нм. Сравнение проводилось с порошками диоксида кремния «Аэросил» А90, А120, А200, А380, производимыми фирмой “Эвоник” (Германия). Обнаружено, что зависимость динамической вязкости дисперсий для каждой из групп порошков (таркосилов и аэросилов) близка к экспоненциальному закону с коэффициентом пропорциональности, растущим с увеличением удельной поверхности дисперсной фазы.

Однако этот коэффициент пропорциональности существенно выше для дисперсий на основе порошков аэросил. Для одних и тех же концентрации и типа порошка, с ростом размера частиц вязкость дисперсии заметно уменьшается. В то же время это влияние имеет четкие границы. Увеличение размеров вносимых частиц порошка таркосил свыше 70-75 нм ($S_{уд} < 35-40 \text{ м}^2/\text{г}$) в диапазоне концентраций до 35% практически не оказывает влияния на вязкость. Исследования функционально-химического состава поверхности показали повышенное содержание адсорбционных центров, соответствующих атомам кремния на поверхности у порошков серии аэросил, тогда как у порошков серии таркосил на поверхности обнаружено большое количество адсорбционных центров, соответствующих атомам кислорода. В конечном итоге у аэросилов устанавливается более прочная связь между дисперсионной средой и дисперсной фазой, приводящая к увеличению вязкости. В то же время слабая вязкость при высокой концентрации и простота диспергирования для порошка таркосил дает возможность более эффективно использовать его для ряда технологических процессов.

Проведенные исследования показывают, что гидрофильные порошки «Таркосил» могут быть преобразованы соответствующими способами в гидрофобные нанопорошки, этот факт существенно расширяет сферу их применений.

Кроме того, исследованы свойства композиционных, в частности, лакокрасочных и других материалов, которые показывают применимость получаемых наночастиц для модификации конструкционных и функциональных характеристик. В результате показано, что наночастицы, полученные по новому способу образования из «высокотемпературных аэрозолей» могут иметь специфические параметры, обеспечивающие новые применения.

Соответствующие разделы работы выполнены при поддержке Междисциплинарных проектов СО РАН №27 и №36 2012-2014 г., Программы Президиума РАН №7, Интеграционного проекта между СО РАН и НАН Беларуси, Гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» 2012-2013.

1. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В. ДАН. 2006. т. 409. №3, с. 320-323.

МЕХАНИЗМЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ХРОМА В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ СИНТЕЗЕ

Осмоловский М.Г.¹, Осмоловская О.М.¹, Дзидзигури Э.Л.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет,

²Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

Диоксид хрома – ферромагнетик, обладает полуметаллической проводимостью, высокой магниторезистивностью, имеет структуру типа рутила. Он применяется в магнитной записи, перспективен в спинтронике.

Синтез диоксида хрома проводится гидротермальным методом при 330–350⁰С. Исходные соединения хрома – CrO₃ или CrO₃+Cr₂O₃, мольное соотношение хром/вода близко к 1. Первая стадия процесса – это образование раствора полихроматов хрома (Cr(III):Cr(VI) = 2:7) при 140⁰С. Непосредственно CrO₂ гетероэпитаксиально образуется при 230–330⁰С на зародышах, которые создаются при введении модификаторов. В качестве последних могут выступать: (1) соединения Sb, Te, Mo, W, Pt и др. элементов, образующие смешанные оксиды с Cr(III) и имеющие структуру типа рутила; (2) гидратированный SnO₂, который пептизируется до 4-6 нм частиц в зависимости от удельной поверхности. При использовании двух модификаторов удается в очень широких пределах регулировать размеры зародышей путем изменения их. Так, в случае SnO₂ на нем образуются соединения Sb, Te, Mo, W, Pt, увеличивая размер зародыша. Для Mo(W) процесс начинается на оксидных наночастицах, обычно состоящих из 36 атомов этих элементов и 72 атомов Cr, на которых далее кристаллизуется CrSbO₄. Температуры образования этих соединений разнесены на 50⁰С. Реальные атомные соотношения Cr:Mo(W) составляют 10000:1 и более. Образование CrO₂ может начинаться на различных плоскостях зародыша, приводя к увеличению одного из параметров CrO₂ (*a* или *c*) и обычно к уменьшению другого. При этом можно достичь образования поликристаллов, двойников или однодоменных монокристаллов. При использовании дополнительно других добавок (Fe, Ir) образуются поверхностные твердые растворы, повышающие НС порошка.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ НАНО-ПЛЕНОК ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Долгушева Е.Б., Трубицын В.Ю.
ФТИ УрО РАН, Ижевск

Экспериментально установлено, что на равновесной фазовой диаграмме Ti, Zr, Hf в объемном кристаллическом состоянии существуют три фазы: низкотемпературная α -фаза (ГПУ), высокотемпературная β -фаза (ОЦК) и ω -фаза при низких температурах и давлении в интервале от 2.2 до 30-35 ГПа [1]. Известно, что свойства низкоразмерных систем могут кардинально отличаться от свойств объемных материалов. Например, имеются экспериментальные данные о существовании в тонких пленках этих металлов ГЦК структуры [2-4].

Для выяснения условий стабильности различных структур в тонких пленках циркония, а также их структурных, механических и тепловых свойств проведено исследование влияния толщины пленки и температуры на структурные фазовые превращения циркония в пленках с различной кристаллографической ориентацией поверхности. Расчеты выполнены методом молекулярной динамики с многочастичным потенциалом межатомного взаимодействия, полученным в рамках модели погруженного атома, для пленок ОЦК циркония с низкими индексами Миллера: (001), (110), (111) и толщиной от 2 nm до 13 nm.

В пленках ОЦК(001) циркония обнаружена граничная толщина равная 6.1nm, на которой изменяются механизм и последовательность структурных превращений. Определены температурные и размерные интервалы, где реализуется стабильная ГЦК фаза, не наблюдаемая в обычном, массивном состоянии. Предложена модель, объясняющая появление орторомбической α' -фазы в сплавах циркония с малой концентрацией второго элемента.

Построены зависимости параметров кристаллической решетки, объемных и сдвиговых модулей упругости от толщины пленки ГЦК и ОЦК циркония. Расчеты, проведенные при температуре

$T=0\text{K}$ показывают, что для упругих модулей C_{11} , C_{12} и C_{44} ГЦК циркония выполняются условия устойчивости кристаллической решетки как в объемном, так и в пленочном состоянии. Для ОЦК циркония в объемном состоянии модуль C_{12} имеет отрицательное значение, что означает нестабильность ОЦК структуры при низких температурах.

Рассчитаны плотности колебательных состояний для ОЦК и ГЦК циркония в объемном и пленочном состояниях при различных температурах. Спектры для ОЦК фазы хорошо согласуются с экспериментальными данными[5]. Показано, что определяющую роль в стабилизации пленок ОЦК-Zr с ориентацией (110) играют колебательные моды поверхностного монослоя атомов, а именно, их равномерное распределение по всему интервалу возможных частот, в то время как в пленке ОЦК(001), моды колебаний этого слоя, поляризованные перпендикулярно поверхности смещены в низкочастотную область. Такое «смягчение» сдвиговых мод приводит к нестабильности данной фазы циркония.

Получены отрицательные значения коэффициентов линейного расширения для ГЦК пленок циркония вдоль направлений, лежащих в плоскости пленки и положительное значение коэффициента вдоль направления, перпендикулярного поверхности пленки. Объемный коэффициент линейного расширения при этом имеет положительное значение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Грант № 10-02-96034-р-урал-а, грантов Президиума РАН № 09-Т-2-2001 и УрО РАН № 12-У-2-1023

[1] Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы

[2] A.A. Saleh, V. Shutthanandan, R.J. Smith, T.T. Tran, and S.A. Chambers. *Phys.Rev.B* **56**, 9841 (1997)

[3] Z.S. Zhang and F. Pan. *Thin Solid Films* **375**, 192 (2000)

[4] I. Manna, P.P. Chattopadhyay, F. Banhart, H.J. Fecht. *J. Appl. Phys.* **81**, 4136 (2002)

[5] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. *Phys.Rev.B* **43**, 10948 (1991).

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ НАНОПОРОШКОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2 + XSc_2O_3$ ($6,5 < X < 11$ МОЛ.%)

*Хрустов В.Р.¹, Дерягина И.Л.², Спиринов А.В.¹, Никонов А.В.¹,
Колеух Д.С.¹*

¹Институт Электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

²Институт Физики Металлов УрО РАН, Екатеринбург

Значение керамик на основе оксида циркония с кислород-ионной проводимостью трудно переоценить. В настоящее время мембраны из этих материалов используются в различных электрохимических устройствах (ЭХУ), в частности, в высокотемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), являющихся одной из важных составляющих водородной энергетики. Актуальным является проблема повышения электропроводности мембраны. Это позволит понизить рабочую температуру устройства и повысить ресурс и эффективность ТОТЭ.

Самым распространенным материалом мембран является керамика твердого раствора Y_2O_3 в ZrO_2 . Но максимальную проводимость в ряду твердых растворов на основе оксида циркония имеет система $ZrO_2-Sc_2O_3$. И, хотя ионная проводимость твердого раствора Sc_2O_3 в ZrO_2 выше в несколько раз (при $1000^\circ C$ – в 5,5 раз), по сравнению с твердым раствором с Y_2O_3 , использование мембран со скандием ограничено из-за большого количества структурных модификаций и нестабильности свойств твердого раствора $ZrO_2-Sc_2O_3$. В условиях длительной работы проявляется деградация проводящих свойств этой керамики. Причем до настоящего времени нет единого мнения, как об оптимальном составе твердого раствора, так и о механизмах его дестабилизации.

Большинство работ связано с изучением керамик, размер зерна которых достигает десятков микрон. Есть основания полагать, что уменьшение масштаба структуры до десятых долей микрона позволит улучшить электропроводность данных материалов. Кроме того, применение нанопорошков может изменить динамику фазово-структурных превращений в твердом растворе Sc_2O_3 в ZrO_2 и стабилизировать его ионопроводящие свойства.

В настоящей работе с использованием нанопорошков твердых растворов $ZrO_2+xSc_2O_3$ ($6,5 < x < 11$ мол.%) и магнитно-импульсного компактирования были получены керамики с размером зерна в субмикронной области. Нанопорошки были получены методом лазерного испарения керамической мишени заданного состава, имели сферическую форму частиц. Их удельная поверхность была порядка 50 - 60 м²/г. Порошки слабо агрегированы.

Методами дилатометрического, рентгеновского анализа, атомносиловой микроскопии были изучены фазово-структурные превращения при спекании керамик разного состава.

Показано, что повышение концентрации Sc_2O_3 от 6,5 до 11 мол. % сопровождается увеличением среднего размера зерна: от 120 до 800 нм соответственно. В области концентрации Sc_2O_3 около 7 мол. % существует граница, при переходе через которую свойства керамики меняются немонотонно: скачкообразно увеличивается средний размер зерна, увеличивается электропроводность.

Обнаружено, что применение нанопорошков, приготовленных с применением мишени твердого раствора $ZrO_2 + Sc_2O_3$ соответствующего состава, обеспечивает пониженные температуры спекания при повышенной скорости усадки. Средний размер зерна в таких керамиках значительно меньше, а электропроводность - выше.

СТРУКТУРА И МАГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mn-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ЗАМЕЩЕНИЕМ Mn НА Cu.

Назаренко А.В.¹, Залетов В.Г.¹, Рудская А.Г.¹, Кабиров Ю.В.¹, Куприянов М.Ф.¹, Захвалинский В.С.², Пилюк Е.А.²

¹Южный федеральный университет,

²Белгородский государственный университет

Материалы с эффектом колоссальной магнеторезистивности (CMR) могут быть использованы для создания энергонезависимой компьютерной памяти (например, резистивное запоминающее устройство с произвольным доступом (RRAM)). Для практического применения в таких устройствах необходимо, чтобы эффект CMR наблюдался в широком диапазоне температур вблизи комнатной в слабых магнитных полях. Некоторые манганитные перовскиты, наряду с эффектом CMR демонстрируют магнетокалорический эффект вблизи комнатных температур и могут быть использованы при создании твёрдотельных холодильников.

Обнаружение антиферромагнитных и электрических свойств в родоначальнике многих Mn-содержащих перовскитов LaMnO_3 [1] в последующие годы привело к многочисленным исследованиям родственных соединений и твердых растворов: составов RMnO_3 (R – редкоземельные элементы), $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A – двухвалентные или трехвалентные ионы), $\text{RMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ (B – Cr, Ni, Cu, Ga, Co) и более сложные составы типа $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ с различными вариантами ионов R, A и B. Базовые соображения о природе проявляемых (антиферро-) ферромагнитных свойств в таких объектах связывались с тем, что переменная валентность ионов марганца (Mn^{3+} и Mn^{4+}) обеспечивает орбитальное, зарядовое и спиновое упорядочения вблизи границ состояний металл-диэлектрик в данных системах [2]. В частности, в таких системах обнаруживается эффект колоссальной магнеторезистивности.

В докладе приводятся результаты изучения структур и свойств двух составов твердых растворов: $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ (I); $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ (II) и обсуждаются возможные эффекты нанокристалличности в них.

Образцы готовились методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей La_2O_3 , SrCO_3 , MnO_2 и CuO при температурах 1100, 1200, 1400 °С в течение пяти часов. Образец (I) при температуре 1400 °С обжигался трижды по пять часов с промежуточными помоллами, а затем обжигался при 1500 °С 20 часов.

Рентгеноструктурный анализ образцов (I) и (II) проведен при комнатной температуре: (I) – после обжига при 1100 °С; (II) - после обжигов при 1100 и 1400 °С. Методом полнопрофильного рентгендифракционного анализа (профильные факторы недостоверности R_p составляли 2-3 %) определены симметрия кристаллических фаз, параметры элементарных ячеек, позиционные и тепловые параметры атомов. Все образцы характеризовались фазой R3c. Так как данная фаза является полярной, можно ожидать, что образцы обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

Исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выявило наличие в образцах (синтезированных при 1100 °С) двух сигналов: 1 – с узкой спектральной линией, соответствующей резонансу свободного электрона с фактором Ландэ (g) близким к двойке и $\Delta H = 295$ Э; 2 – с широкой спектральной линией ($g = 2.54$, $\Delta H = 1320$ Э). Эти результаты свидетельствовали о том, что в образцах следует ожидать состояния (антиферро-) ферромагнетизма при температурах ниже комнатной.

Подробные исследования электросопротивления керамического образца состава $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ проведены в интервале температур $5 \leq T \leq 300$ К в магнитных полях от 0 до 20 Т. Максимальное сопротивление в нулевом поле регистрируется при $T = 130$ К. Изменения сопротивления образца в магнитных полях как ниже, так и выше этой температуры обнаруживают магнеторезистивный эффект – уменьшение сопротивления при увеличении напряженности магнитного поля.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 10-03-00189-а.

Литература.

1. Wollan E.O., Koehler W.C., Phys Rev, 1955, V100, pp 545-563.
2. Goodenough J., Phys Rev, 1955, V100, pp 564-573.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОННЫХ РЕЗОНАНСОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА С НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Лянгузов Н.В.^{1,2}, *Кайдашев Е.М.*^{1,2}, *Юзюк Ю.И.*²,
*Кудрявцев А.В.*³, *Швырков К.В.*³, *Мишина Е.Д.*³

¹ ЮФУ, Ростов-на-Дону,

² НИИ механики и прикладной математики ЮФУ,
Ростов-на-Дону,

³ Московский государственный технический университет
радиотехники, электроники и автоматики

Наноструктуры ZnO являются перспективными в качестве элементной базы устройств оптоэлектроники, хемо- и биосенсоров. Большое отношение площади поверхности к объему и, следовательно, существенное влияние поверхностных эффектов на свойства наноструктур ZnO дают возможность их модифицирования. Поэтому, целью данной работы являлось изучение оптических свойств массивов наностержней ZnO, покрытых наночастицами таких металлов, как Au, Ag, Ti, Al. Задачей работы было установление закономерностей в изменении светопоглощающих и фотолюминесцентных свойств структур при декорировании их поверхности металлическими наночастицами. Наночастицы металлов наносились на поверхность структур ZnO методом магнетронного распыления на постоянном токе или методом импульсного лазерного напыления при комнатной температуре. Наностержни ZnO синтезировались карботермическим методом при температуре 920 °С на подложках α -Al₂O₃ с использованием меди в качестве катализатора роста [1]. При исследовании морфологии полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что размеры наночастиц лежат в диапазоне 5 – 15 нм. При нанесении частиц благородных металлов (Ag или Au) в спектрах фотолюминесценции стержней ZnO наблюдалось незначительное возрастание (~ на 30 %) интенсивности как экситонного пика (вблизи 380 нм), так и люминесценции дефектных уровней (вблизи 520 нм). В спектрах

комбинационного рассеяния (КР) стержней ZnO с частицами Ag при возбуждении на длине волны 514 нм происходило увеличение интенсивности полярных мод ($A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{TO})$), наблюдаемое ранее в работе [2], и многофононных процессов ($2 A_1(\text{TO})$, $2A_1(\text{LO})$) относительно интенсивности симметричной моды E_2^{high} . Кроме этого, наблюдалась активация мод, таких как $A_1(\text{LA})$ и B_1^{low} , запрещенных правилами отбора для монокристалла. В спектрах оптической плотности массивов наностержней присутствовал широкий пик в диапазоне 500 – 700 нм, который мы связываем с локализованной плазмонной модой в наночастицах Au или Ag. Также при значении 365 нм присутствовал пик и связанный с ним резкий подъем значения оптической плотности соответствующий краю оптического поглощения ZnO. При покрытии стержней ZnO частицами переходных металлов (Ti и Al) происходило существенное возрастание интенсивности (в несколько десятков раз) экситонной люминесценции, а в случае использования Ti наблюдалось подавление дефектной люминесценции стержней до уровня шума. При этом, в спектрах оптической плотности массивов стержней ZnO, покрытых частицами Ti или Al не было обнаружено никаких дополнительных особенностей, связанных с наличием данных частиц.

Таким образом, при покрытии поверхности наноструктур ZnO наночастицами металлов их оптические свойства определяются не только, и не столько наличием (для Au или Ag) или отсутствием (для Ti или Al) резонанса локализованной плазмонной моды. Так же, как мы полагаем, существенную роль играет изменение зонного строения приповерхностных слоев полупроводника (формирование дополнительных глубоких уровней и диффузных слоев), имеющее место быть вблизи и на границе раздела ZnO/Me-наночастица [3].

[1] Лянгузов Н.В., Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Абдулвахидов К.Г. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 5. С. 1–8.

[2] Liu C.Y., Dvoynenko M.M., Lai M.Y., Chan T.H., Lee Y.R., Wang J.-K., Wang Y.L. // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 96. P. 033109.

[3] Fang Y.J., Sha J., Wang Z.L., Wan Y.T., Xia W.W., and Wang Y.W. // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98, P. 033103.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

*Юзюк Ю.И.*¹, *Анохин А.С.*², *Головко Ю.И.*², *Мухортов В.М.*²

¹Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону

²Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

Выполнены исследования динамики кристаллической решетки методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) света в некоторых сегнетоэлектрических перовскитах. Анализируются размерные эффекты и особенности динамики решетки при фазовых переходах в керамиках и порошках. Особое внимание уделяется исследованиям сегнетоэлектрических тонких пленок BiFeO_3 , $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ многослойных пленок и сверхрешеток $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$, $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{BaTiO}_3$ и $\text{BaZrO}_3/\text{BaTiO}_3$. Использование различных как по химическому составу, так и по толщине слоев перовскитов в сверхрешетках позволяет достигать весьма значительных преимуществ в характеристиках по сравнению с однокомпонентными пленками сегнетоэлектриков. Обсуждается влияние эпитаксиальных напряжений на структуру и динамику решетки наноразмерных сегнетоэлектрических гетероструктур. Показано, что управлять физическими свойствами искусственных сверхрешеток можно не только варьируя толщины слоёв, но и меняя химический состав одного из слоёв. Показано, что последовательности структурных искажений в эпитаксиальных пленках и сверхрешетках могут кардинально отличаться от известных для исходных объемных материалов. Обсуждаются эффекты внешнего электрического поля на структуру и динамику решетки эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленок.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМОВ АКТИВАЦИИ ШИХТЫ НА СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ЦТС-36

*Мараховский В.А., Нестеров А.А., Панич А.А., Мараховский
М.А.*

НКТБ «Пьезоприбор» Южного федерального университета,
Ростов-на-Дону

В работе исследовано влияние различных методов механической активации материала ($0,95\text{PbZr}_{0,545}\text{Ti}_{0,455}\text{O}_3 + 0,05\text{CdWO}_4$) на технологические процессы изготовления пьезокерамических элементов, их микроструктуру и электрофизические свойства.

Оптимальные режимы механической активации подбирались по наименьшим размерам частиц активированного материала. Размер частиц шихты материала ЦТС-36 определялся с помощью гистограмм, полученных на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 compact.

Механическая активация шихты материала ЦТС-36 осуществлялась на различном помольном оборудовании:

- I – Механическая активация в барабанной мельнице (24 часа);
- II – Механическая активация в планетарной мельнице (1 час);
- III – Механическая активация в вибрационной мельнице (24 часа);
- IV – Ультразвуковая активация (5 и 20 минут);
- V – Метод II с ультразвуковой активацией (1 час и 20 минут);
- VI – Метод III с ультразвуковой активацией (24 часа и 20 минут).

Пробы материала ЦТС-36, активированные различными методами, синтезировались при стандартном двухстадийном режиме (700 и 900 °С). Спекание керамических пробников осуществлялось при температурах 1150, 1220 и 1250 °С.

Гранулометрический состав определялся на изломах керамических образцов с помощью электронного растрового микроскопа.

Плотность керамических образцов ρ , диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, пьезомодуль d_{33} от температуры спекания $T_{\text{сп}}$ приведены в таблице.

Метод активации	$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	ϵ_{33}/ϵ_0	$d_{33}, \text{пКл/В}$
I	1150	5,38	579	164
	1220	5,16	552	219
	1250	5,17	418	191
II	1150	7,64	946	331
	1220	7,57	899	328
	1250	7,51	778	274
III	1150	7.65	878	278
	1220	8.04	808	270
	1250	7.43	726	249
IV	1220	5,42	462	227
	1250	5,29	409	214
V	1150	7,67	932	330
	1220	7,65	845	310
	1250	7,45	808	313
VI	1150	7.64	871	275
	1220	7.6	780	258
	1250	7.37	725	254

Таким образом, активация шихты способствует увеличению плотности и улучшению электрофизических параметров пьезокерамических образцов. Планетарная мельница - наиболее эффективный метод активации материала. Средний размер зёрен керамики минимален и не превышает 5 мкм. Применение ультразвукового воздействия в качестве дополнения к процессу механической активации материала способствует формированию однородной структуры, повышению плотности изделий, снижению температуры спекания. Остальные методы активации менее эффективны.

Механическая активация позволяет управлять свойствами пьезокерамики на стадии изготовления без изменения состава материала.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ СУЛЬФОИДИДА СУРЬМЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Лупейко Т.Г., Свирская С.Н., Медведева Е.С.

Южный федеральный университет

Сульфйодид сурьмы является наиболее важным членом семейства сегнетоэлектриков и полупроводников с формулой $A^V B^{VI} C^{VII}$. Практический интерес к сульфйодиду сурьмы объясняется тем, что он по многим параметрам превосходит известные сегнетоэлектрики [1]. Однако, низкая температура Кюри сульфйодид сурьмы ($T_c \sim 19-22^\circ\text{C}$) исключает или существенно ограничивает возможность непосредственного использования $SbSI$ в электроакустике [2].

Таким образом, в настоящее время актуальной является задача поиска новых пьезоматериалов типа $SbSI$ путем легирования и подбора технологий обеспечивающих рост температуры Кюри при сохранении высоких электрофизических параметров.

Экспериментальная часть

Синтез $SbSI$ в водных растворах [2] сделал возможным легирование тугоплавкими соединениями, например, соединениями висмута, использовать которые ранее не представлялось возможным.

Легирующая добавка в виде солянокислых растворов соединений висмута вводилась на этапе водного синтеза $SbSI$, который затем использовался для получения текстурированного материала методом Бриджмена-Стокбаргера.

По результатам эксперимента можно сказать, что относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и фактор приема $g_v d_v$ сильно зависит от вводимой легирующей добавки. Максимальное значение $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ при комнатной температуре наблюдается у текстур чистого сульфйодид сурьмы, что вполне объяснимо близостью точки Кюри.

Кроме того была выращена текстура, на основе материала ХГС-2 и аналогичная ХГС-2, но на базе сульфйодид сурьмы, легированного висмутом.

На пьезоэлементах, полученных из выращенных текстур была определена температура Кюри (рисунок 1).

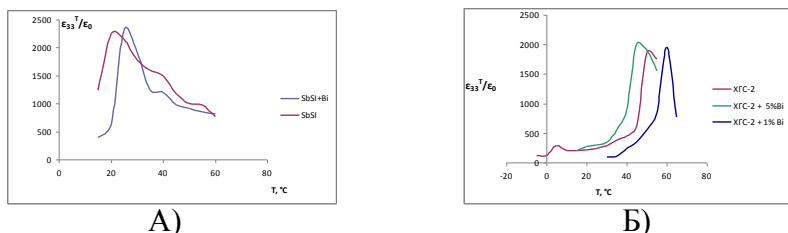


Рис. 1 - Влияние ионов висмута на точку Кюри чистого SbSI (А) и XGS-2 (Б)

Известно, что точка Кюри материалов состава $Sb_{0,95}Bi_{0,05}SI$, полученных различными методами, может изменяться в пределах от 220 до 280 К, что свидетельствует о возможности ионов висмута занимать различные кристаллографические позиции в структуре SbSI. По нашему мнению, при низких концентрациях ионов висмута в системе, они концентрируются в межцепочечном пространстве, интеркалируя исходную структуру. В пользу этого свидетельствует незначительное изменение точки Кюри материалов на основе SbSI при содержании Bi^{3+} в образцах менее 4 мол.%. При большем содержании Bi^{3+} в системе вероятность замещения ионов сурьмы в цепочках возрастает, что приводит к снижению спонтанной поляризации материалов и, как следствие, к снижению их пьезоактивности. В свою очередь расположение ионов висмута в межцепочечном пространстве приводит к уменьшению поперечного взаимодействия между цепочками и, следовательно, к росту объемных пьезохарактеристик образцов.

Список литературы

- [1] Фридкин, В.М. Сегнетоэлектрики $A^V B^V C^{VII}$ [Текст] / В.М.Фридкин, Е.И.Герзанич // М.: Наука. – 1982. – 228с.
 [2] Свирская, С. Н. Способ получения порошкообразного сульфида сурьмы/ С.Н. Свирская, Т.Г. Лупейко, А.А. Нестеров, И.Н. Рыбина, Н.А. Кирьянова// Ав.св. СССР № 1630224, МКИ С 01 G 30/00. – Заявл. 24.10.88. – Оpubл. 22.10.90. Для служебного пользования.

КОРРОЗИННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛЕЙ

*Харанжевский Е. В., Решетников С.М., Кривилёв М. Д.,
Садиоков Э. Е., Писарева Т. А.*

Удмуртский государственный университет

Известны различные технологии лазерной обработки поверхности металлических материалов для повышения коррозионной стойкости, придания иных полезных функциональных свойств. Все эти технологии заключаются, как правило, в проведении по сути микрометаллургических процессов, результатом чего является, в частности, уменьшение концентрации неметаллических примесей, выглаживание поверхности, достижение её однородности. Повышение коррозионной стойкости металлических материалов достигается также наплавкой тонких слоев легирующих компонентов.

В наших работах показано, что придание новых функциональных свойств металлическим материалам более эффективно достижимо с использованием технологии лазерного индуцирования поверхностных наноструктур различного химического состава. Установлено, что в ходе такой обработки поверхности различных сталей происходит создание структурно неравновесных слоев, состоящих из агрегатов наноразмерного диапазона, что облегчает переход поверхности материала в пассивное состояние с повышенной коррозионной стойкостью.

На примере нелегированных сталей 20, У-10 и низколегированной стали 40Х с помощью методов рентгеновской дифракции, РФЭС, СЭМ, микрозондового анализа показано, что импульсное лазерное облучение в специально разработанных режимах приводит к синтезу на поверхности упомянутых сталей различных наноструктурных форм смешанных оксидов железа нестехиометрического состава. Максимальная толщина оксидных слоев не превышает 20-25 нм. Наличие таких слоев переводит поверхность сталей в изначальное пассивное состояние, стойкое к анионам-депассиваторам, характеризующееся повышенной коррозионной стойкостью.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ

*Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г., Ваганова И.К., Янюшкин А.С.,
Скрипняк В.В., Лобанов Д.В.*

Томский государственный университет,
Братский государственный университет

Исследовались прочностные и функциональные свойства наноструктурной керамики, полученной методом горячего неизостатического прессования порошков ZrB_2 , полученных с помощью карбидборного способа синтеза [1]. Использовались синтезированные порошки производства ОАО «Сибирский Химический Комбинат» г. Северск, с содержанием ZrB_2 более 98 % масс. Фазовый состав исследован на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с фильтрованным CuK - излучением; обработка результатов проведена с помощью программного комплекса RENEX, обеспечивающем точность фазового анализа до 1%. Керамика имела пористость менее 5% и поликристаллическую структуру с ОКР $\sim 50-130$ нм. Используемая технология позволила получить объемные наноструктурные образцы с массовой плотностью $5,295 \text{ г/см}^3$, которая соответствует ~ 95 % от теоретической плотности [1,2].

Полученные объемные образцы наноструктурной керамики обладают сочетанием высоких прочностных свойств, термической стойкости.

Исследование механических свойств в условиях сжатия и растяжения в широком диапазоне скоростей деформации проведены на сервогидравлическом стенде INSTRON VHS 40/50-20. Предел прочности нанокерамики на сжатие составил $1,5 \pm 0,1$ ГПа, а прочность на изгиб – 550 ± 30 МПа. Прочность при высокоскоростном растяжении варьировалась от 0,34 до 0,99 ГПа, что связано с наличием в материале кластеров микропор. Прочностные характеристики наноструктурной керамики превышают соответствующие значения для горячепрессованной поликристаллической керамики в среднем на 20 % [3]. Твердость по Виккерсу составила $17,7 \pm 1,3$ ГПа. Значение трещиностойкости, полученное в рамках метода индентации по формуле Г.Р. Энтиса, составило $17,7 \text{ МПа м}^{-1/2}$.

Для изготовления изделий из объемной наноструктурной керамики может быть использован электроэрозионный метод. С его помощью были изготовлены образцы механических испытаний. Высокая твердость полученной объемной наноструктурной керамики затрудняет процесс достижения требуемых размеров и шероховатости при традиционной обработке с использованием в качестве инструмента на операциях чернового шлифования круги из карбида кремния чёрного или зелёного, а на доводочных операциях – алмазных кругов, на органических связках при изготовлении изделий.

Для обработки поверхности образцов ZrB_2 нанокерамики был применен метод алмазного шлифования с электрохимической правкой круга, разработанный в ГОУ ВПО «Братский государственный университет» [4]. После шлифования комбинированным методом электроалмазного шлифования с одновременной непрерывной правкой поверхности круга, дефекты на обрабатываемой поверхности имели существенно меньшие размеры, чем у поверхностей, обработанных другими методами. Размеры указанных дефектов не превышали 2 мкм. Шероховатость обработанной поверхности пластины исследовалась на приборе Абрис-ПМ7. Обработка на алмазной пасте с зерном 7/5 позволяет получить поверхность с шероховатостью 0,025 мкм.

Полученные результаты свидетельствуют о повышении прочностных характеристик объемной наноструктурной ZrB_2 керамики в пределах 15 - 20 % по сравнению с поликристаллическими аналогами. Показана возможность изготовления изделий из ZrB_2 наноструктурной керамики и получения шероховатости поверхности ~0,025 мкм.

Литература

1. Степанов И. А. , Скрипняк В. А., Андриец С. П. и др.// Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2. № 3. С. 1.
2. Скрипняк В.А., Скрипняк Е.Г. // Труды межд. конф. XI Харитоновские научные чтения / Под. ред. А.Л. Михайлова. Саров: ФГУП РФЯЦ ВНИИЭФ, 2009. С.367.
3. Chamberlain A.L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E. Journal of the European Ceramic Society. 2009. V. 29. P. 3401.
4. Янюшкин А.С., Сафонов С.О., Лобанов Д.В., и др. Совершенствование технологических процессов машиностроительных производств. Братск: Изд-во БрГУ. 2006. 302 с.

МОНОДОМЕННЫЕ ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ СВЕРХРЕШЕТОК ТИТАНАТА БАРИЯ/ЦИРКОНАТА БАРИЯ

Шаховой Р.А.¹, Широков В.Б.², Юзюк Ю.И.¹

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

²Южный научный центр Российской Академии Наук,
Ростов-на-Дону

Феноменологическое описание сегнетоэлектрических тонких пленок представляет собой мощный метод описания и предсказания их свойств. Кроме того, феноменологический подход является достаточно простым методом (по сравнению с расчетами из первых принципов) и поэтому этот подход является очень полезным теоретическим инструментом в деформационной инженерии. Мы развили этот подход для сверхрешеток BaTiO₃/BaZrO₃ (BT/BZ).

Мы проанализировали возможные фазовые состояния в сверхрешетках BT/BZ как функцию толщины диэлектрического (BZ) и сегнетоэлектрического (BT) слоев. Топология (u_m, T)-фазовых диаграмм сверхрешеток аналогична фазовой диаграмме пленки BT [1,2], однако линии фазовых переходов испытывают сдвиг, как это было предсказано ранее [3]. Так, при объемной доле слоев BT в 30% только одна полярная фаза остается стабильной в сверхрешетках BT/BZ. Главная причина такого сдвига – электростатическое взаимодействие соседних слоев, тогда как вклад упругой энергии пренебрежимо мал. Этот вывод очевиден уже из сравнения коэффициентов при квадратичном коэффициенте разложения термодинамического потенциала:

Коэф-т	Пленка BT	Сверхрешетка BT/BZ
P_3^2	$a_1 - \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} u_m$	$x \left[a_1 - \frac{2Q_{12}}{s_{11} + s_{12}} (u_m - A) \right]$

где

$$A = \frac{(s_{11}+s_{12})(1-x)b_1}{Q_{12}(2b_1\varepsilon_0+x)}, \quad b_1 = \frac{1}{2(\varepsilon-1)\varepsilon_0}$$

Здесь s_{ij} и Q_{ij} – модули упругости и электрострикционные коэффициенты ВТ, соответственно, ε – диэлектрическая проницаемость ВЗ, а x – объемная доля слоев ВТ. Коэффициент a_1 – феноменологический коэффициент ВТ при P_3^2 . Следует отметить, что коэффициенты при остальных членах разложения не перенормируются. Коэффициент A определяет сдвиг линии фазового перехода с-р (р обозначает параэлектрическую фазу).

1. N.A. Pertsev, A.G. Zembilgotov, and A.K. Tagantsev, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1988 (1998).
2. V.B. Shirokov, Y.I. Yuzyuk, B. Dkhil, and V.V. Lemanov, *Phys. Rev. B* **79**, 144118 (2009).
3. F.A. Urtiev, V.G. Kukhar, N.A. Pertsev, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 252910 (2007).

СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК BST

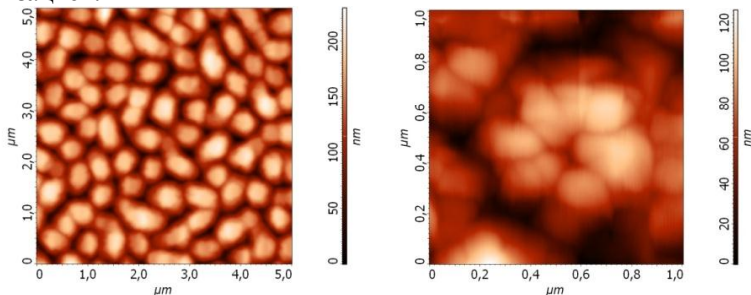
Шишкина Е.В.¹, Мухортов В.М.^{1,2}, Широков В.Б.^{1,2},
Юзюк Ю.И.¹

¹ Южный федеральный университет

² Южный научный центр Российской академии наук

Эпитаксиальные тонкие пленки $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ осаждались на (001) сколе монокристаллической подложки MgO. Наблюдаются два механизма роста пленок при высокочастотном напылении: механизм слоевого и блочного роста. Этим двум основным механизмам соответствуют резко отличающиеся рельефы поверхности пленок. Пленки, сформированные по блочному механизму, состоят из отдельных блоков, средний размер которых изменяется от 50 нм до 1 мкм в зависимости от толщины пленки. При слоевом росте пленка имеет зеркально-гладкий рельеф поверхности. При высоких давлениях кислорода и ВЧ-мощности происходит изменение механизма распыления.

В данной работе исследованы тонкие пленки, напыленные на свежеприготовленные сколы монокристалла MgO. Вынужденная деформация пленок не превосходила 0.2%, что, согласно фазовой диаграмме, соответствует с-доменной пленке. Структура пленок исследовалась с помощью изучения морфологии поверхности на АСМ при разном времени травления пленки. Как известно, травление доменов происходит неравномерно - более глубокие места травления соответствуют выходу на поверхность доменов с положительной поляризацией.



На рисунке показана морфология поверхности блочной пленки и структура одного блока после 1 минуты травления.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ПРЕССОВАНИИ

Петрова А.Н.¹, Астафьев В.В.¹, Бродова И.Г.¹, Шорохов Е.В.², Гаан К.В.², Гранский А.А.², Оглезнева Н.П.²

¹Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

²Российский федеральный ядерный центр - ВНИИТФ им. акад. Е.И. Забабахина, Снежинск

В работе изучалось влияние высокоскоростной деформации на измельчение структуры и упрочнение технически чистого алюминия марки А7. Использовался метод динамического канально-углового прессования (ДКУП) [1]. Исследуемый образец разгонялся с помощью пушки и направлялся в стальную матрицу с каналами, пересекающимися под углом 90^0 . Деформация образца происходила под давлением в условиях простого сдвига. В экспериментах скорость образцов была 100-200 м/с. Давление в области пересечения каналов не превышало 2,5 ГПа. Скорость деформации материалов $\sim 10^4$ - 10^5 с⁻¹. Использовались образцы диаметром 16 мм и длиной 65 мм. Нагружение материала осуществлялось при разном числе проходов по каналам N и разных скоростях V. Характерное время протекания процесса деформирования составляло 0,5 мс.

Эволюция структуры алюминия исследовалась в разных масштабах: макроструктура – методом оптической микроскопии, микроструктура – методом электронной просвечивающей микроскопии (ПЭМ). Исходный размер зерен в продольном сечении образца составлял 540 мкм, а в поперечном сечении - 186 мкм.

Установлено, что в процессе деформации зерно вытягивается в продольном направлении, формируется волокнистая структура с вихревыми траекториями. Внутри волокон наблюдаются множественные полосы скольжения.

Под действием высокоскоростной деформации происходят структурные изменения, которые приводят к повышению твердости материала. Ниже представлены характеристики твердости алюминия А7 в зависимости от режимов нагружения образцов.

Условия деформации	Нц, МПа	НВ
Исходное состояние	266,5	15,2
N=1, V=100 м/с	491,9	33,8
N=2, V=200 м/с	567,5	38,3

В результате нагружения получена дисперсная субзёрненная структура размером менее 650 нм. Её можно охарактеризовать, как структуру смешанного типа, содержащую мало - и большеугловые границы. Произошло повышение твёрдости материала в 2-2,5 раза. Анализ показал, что упрочнение является следствием измельчения структуры и повышения степени её дефектности за счёт увеличения плотности решёточных дислокаций. Сравнение характеристик технически чистого алюминия и сплавов АМц и В95, деформированных по методу ДКУП [2], выявило ряд общих закономерностей. Среди них можно указать следующие: эффективное измельчение структуры уже при 1-2 проходах, повышение твёрдости в 2-3 раза, формирование смешанной структуры, состоящей из областей, в которых прошли процессы возврата, и сильно деформированных кристаллитов с высокой плотностью дислокаций, образованных при фрагментации.

Литература

- [1] Е.В. Шорохов, И.Н. Жгилев, Р.З. Валиев. Способ динамической обработки материалов: Патент № 2283717. РФ // Бюллетень Изобретения. Полезные модели, 2006, №26, с. 64.
- [2] И.Г. Бродова, И.Г. Ширинкина, Т.И. Яблонских, В.В. Астафьев, Е.В. Шорохов, И.Н. Жгилев Особенности структуры объемных субмикроструктурных алюминиевых сплавов при высокоскоростной деформации // Известия РАН. Серия физическая. 2009. Т. 73. № 9. С. 1328 — 1332.

ДИФРАКЦИЯ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ НАНОСТРУКТУР

Иевлев В.М.

Воронежский государственный университет

Иллюстрируются возможности ДБЭ и ПЭМ в условиях амплитудного и фазового контраста в анализе дискретных и компактных наноструктур: определение структуры, ориентации, размера наночастиц, формы наночастиц и нанозерен; разделение фаз в компактных наноструктурах и количественная оценка их доли в общем объеме материала; выявление начальных стадий кристаллизации аморфных материалов; выявление размерного эффекта (фазового, ориентационного, субструктурного); разделение текстур и определение их доли в общем объеме материала; выявление локальных минимумов энергии межфазных границ в гетеросистемах нанокристаллические частицы на поверхности монокристалла; выявление периодической субструктуры границ зерен и фаз; определение структурной ширины границ зерен.

Перечисленные возможности демонстрируются на различных материалах: нанопорошки, тонкие пленки и пленочные гетеросистемы, аморфно-кристаллические структуры, нанокерамики и др.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ АТТЕСТАЦИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ: ОБЪЕМНЫХ И НАНОЧАСТИЦ

Арсентьева И.П.¹, Жигалина О.М.²

¹ФГБОУ ВПО Московский государственный открытый университет
им. В.С. Черномырдина, Москва,

²Институт кристаллографии РАН, Москва.

Значительное место в аттестации нанокристаллических материалов занимают методы аналитической просвечивающей электронной микроскопии (АПЭМ), использование которых является мощным и практически единственным способом визуализировать, контролировать, а затем целенаправленно изменять структуру и свойства наноматериалов (НМ). В таблицах 1 и 2 приведены перечень аналитических методов ПЭМ и получаемая с их помощью информация. При этом следует учесть, что все установленные с помощью АПЭМ структурные характеристики могут быть получены в одном приборе, представляющем собой высокоточную аналитическую лабораторию.

Успех аттестации НМ с помощью методов АПЭМ в равных долях зависит от:

-Качества приготовления нанообъекта. Так например работы по получению и исследованию структуры наночастиц, углеродных нанотрубок /нановолокон из-за сложности манипулирования объектами такого масштаба ограничивается в основном фундаментальными исследованиями, в то время как разнообразное применение таких НМ является одной из наиболее актуальных задач современной науки.

-Квалификации оператора. В наши дни аналитическая просвечивающая электронная микроскопия, как один из наилучших экспериментальных методов привлекает к себе внимание благодаря высочайшему пространственному разрешению при наблюдении изображений (~ 0,1 нм) и возможности анализа элементов с помощью нанозонда (диаметром ~ 1 нм). В этой связи работа оператора на приборах с более высокими рабочими характеристиками требует от него глубоких знаний, чтобы в полной мере использовать весь арсенал методов АПЭМ.

-Квалификации самого исследователя, способного грамотно трактовать результаты структурного анализа наноматериалов, как объемных, так и наночастиц.

В данной лекции использование методов АПЭМ проиллюстрировано на примерах аттестации наноструктур различной размерности на основе сегнетоэлектрических оксидов титаната-цирконата свинца, титаната бария-стронция, углеродных покрытий (нановолокон / нанокомпозитов), перспективных для применения в микро и наноэлектронике, а также биологически активных нанопоршков медицинского назначения (глюконата кальция, железа, магния и меди).

Таблица 1. Аналитические методы и получаемая с их помощью информация

Аналитические методы	Получаемая информация
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ или EELS)	Электронная структура, состав, толщина образца
Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС)	Состав, положение примесных атомов, толщина образца
Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ или HREM)	Расположение атомов, дефекты кристаллической решетки, морфология поверхности
Электронная дифракция (ЭД)	Кристаллическая структура, кристаллическая ориентация, толщина образца
Лоренцева электронная микроскопия	Магнитная структура
Электронная голография	Магнитная структура, толщина образца, внутренний потенциал
Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	Морфология поверхности
Метод Z-контраста –	Состав, расположение атомов

Таблица 2. Необходимая информация и аналитические методы, которые следует использовать для ее получения

Необходимая информация	Возможные аналитические методы
Состав	ЭДС, СХПЭЭ, ВРЭМ, Z-контраст
Электронная структура	СХПЭЭ
Толщина	Дифракция в сходящемся пучке (CBED), СХПЭЭ, голография
Кристаллическая ориентация	Электронная дифракция
Морфология поверхности	РЭМ, ВРЭМ
Расположение атомов	ВРЭМ, электронная дифракция, ЭДС
Дефекты кристаллической решетки	ВРЭМ, светлопольный контраст (BF), темнопольный контраст (DF), метод слабых пучков (WB)
Магнитная структура	Лоренцева электронная микроскопия, голография

BF – метод светлопольного контраста; **DF** – метод темнопольного контраста; **WB** – метод слабых пучков; **CBED** – дифракция в сходящемся пучке; **ED** – электронная дифракция.

НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОМ МИКРОАНАЛИЗЕ

Вислобоков Н.А., Шкловер В.Я.

ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва

Настоящий обзор посвящен современным методам электронно-зондового микроанализа, их применению в инновационных исследованиях и высокотехнологичных отраслях промышленности, а также анализу тенденций совершенствования и развития программных и аппаратных средств микроанализа.

Электронно-зондовый анализ основан на регистрации и количественной обработке сигналов (характеристических излучений) различной природы, генерируемых объектом исследования при его облучении сфокусированным пучком высокоэнергетических электронов (зонда), что позволяет получить информацию о структуре и химическом составе объекта с разрешением/локальностью и чувствительностью, определяемыми параметрами зонда и детекторов сигналов.

Основные тенденции развития метода, наряду с улучшением чувствительности, пространственного разрешения и быстродействия, предполагают комбинирование и одновременное применение различных методов микроанализа, что позволяет наиболее полно и всесторонне характеризовать исследуемый объект (например, EBSD + EDS = структурный анализ + химсостав => структурно-фазовый микроанализ).

Базовыми приборами для электронно-зондового микроанализа являются современные аналитические растровые и просвечивающие электронные микроскопы, позволяющие исследовать приповерхностные слои и тонкие срезы (фольги). Кроме того, современные двухлучевые системы (с сфокусированным ионным пучком) предоставляют возможности для трехмерной характеристики исследуемых объектов.

Новое поколение растровых электронных микроскопов (в частности, FEI Magellan™ XHR SEM) благодаря уникальным характеристикам электронного зонда позволяют получить структурную информацию о поверхности с беспрецедентным

разрешением и локальностью, позволяющим исследовать наноразмерные объекты.

Последние достижения в области совершенствования электронно-оптической системы просвечивающих электронных микроскопов вывели на принципиально новый уровень возможности аналитических методов исследования, таких, как спектроскопия энергетических потерь электронов (EELS), использование энергетического фильтра для регистрации изображений (EFTEM), ALCHEMI (Atomic Location by Channeling-Enhanced Microanalysis). Так, применение новейшей системы коррекции сферических aberrаций в новой серии ПЭМ FEI Titan™ 80-300 позволяет проводить электронно-зондовый микроанализ с разрешением вплоть до атомного в режиме сканирования (Cs-corrected HR-STEM).

МЕТОД ПРЯМОГО ИЗМЕРЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ АДИАБАТ СЖАТИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

Ноздрин А.А.

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

Наноструктурные материалы находят широкое применение при изготовлении износостойкого инструмента, например, теплонагруженных деталей газовых турбин, двигателей внутреннего сгорания. Одним из основных путей получения качественных изделий с наноразмерной структурой является магнитно-импульсное прессование. Получаемая таким методом высокая плотность прессовок положительно сказывается на сохранении наноструктуры материала при проведении следующих после прессования процедур спекания.

Разработанный и созданный нами одноосный магнитно-импульсный пресс, а также методы анализа динамического сжатия наноразмерных порошков позволяют получать готовые изделия с наноразмерной структурой и проводить исследования процесса прессования порошков, а также изучать поведение порошковых сред разных типов в широком диапазоне внешних воздействий. Генерирование силы в прессе происходит за счет ускорения массивного проводника под действием импульсного магнитного поля, создаваемого плоским спиральным индуктором в зазоре концентратор-индуктор. Развиваемая прессом сила достигает 1500 кН, ток в индукторе – 60 кА, магнитное поле индуктора – 15 Т. Длительность прессующей силы составляет 1 мс. Нагрев прессуемого образца до 500 °С.

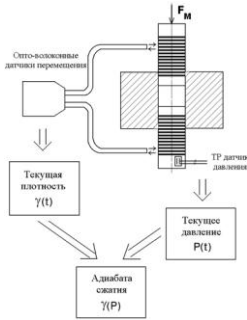


Рис. 1. Блок-схема метода прямого измерения адиабат сжатия

плотность прессуемого образца $\rho(t)$ получается непосредственно из эксперимента через данные датчика перемещения о скорости сближения границ порошкового образца $V(t)$. Таким образом, мы можем, зная текущие плотность и давление параметрически задать динамическую адиабату сжатия порошка $\rho(P)$.

Поскольку для получения адиабат сжатия нами были разработаны методы гармонического анализа [1] и рассматриваемый в этой работе метод прямого измерения, то мы провели для них сравнение корректности результатов. Были проведены эксперименты по получению адиабат сжатия наноразмерного порошка Al_2O_3 при одинаковых начальных условиях. Сравнении адиабат, полученных рассмотренными методами диагностики, показало их совпадение в пределах погрешностей методов (см. рис. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Ноздрин «Метод гармонического анализа магнитно-импульсного прессования наноразмерных порошков» – Химическая физика и мезоскопия, 2011, Том 13, №4, стр. 494-500.

Работы по модернизации магнитно-импульсного прессы позволили интегрировать в него разработанные нами датчик давления и датчик перемещения, измеряющий текущие скорости перемещения границ прессуемого порошкового образца. Данное нововведение способствовало разработке метода прямого измерения адиабат сжатия наноразмерных порошков. Основная идея (см. рис. 1.):

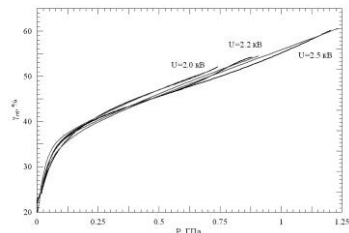


Рис. 2. Адиабаты сжатия
 — метод гармонического анализа,
 — метод прямого измерения

ВОЗМОЖНОЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПОЗИТРОННОЙ АННИГИЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЯВЛЕНИЙ В НЕФТЕГАЗОДОБЫЧЕ

*Графутин В.И.², Илюхина О.В.², Прокопьев Е.П.²,
Фунтиков Ю.В.², Шляпошников В.А.¹*

¹НИЯУ МИФИ,

²НИЦ «Курчатовский институт», ФГБУ «ГНЦ РФ – ИТЭФ»,
Москва

Как утверждается в [1], к нефтегазовым нанотехнологиям относятся технологии управления теми наноявлениями, которые определяют извлечение углеводородов из недр. Это прежде всего физико-химические наноявления в геологических средах (телах), пластовых флюидах и промысловом оборудовании при разработке и эксплуатации нефтегазовых залежей. Известно, что эффективность нефтеизвлечения характеризуется коэффициентом извлечения нефти (КИН) от находящейся в пласте ее количества (запасов) [1]. При современных технологиях методов закачки воды в пласт для вытеснения нефти (А.П.Крылов и др.) КИН для ряда месторождений достигает величин 0,4-0,5. В настоящее время структура запасов нефти значительно ухудшилась (около 65 % оставшихся запасов являются трудноизвлекаемыми). В России значения КИН в них при заводнении составляют 0,1-0,3.

В то же время развитие с использованием современных технологий и нанотехнологий для трудноизвлекаемых запасов КИН нефти достигли значений 0,4. Особая роль развития нанотехнологий становится необходимой при освоения нанорезервуаров (нанокolleкторов) – например, нефтяных пластов баженовской свиты Сибири, газовых и метанугольных пластов с наноразмерными поровыми каналами. Говорится [1], что в баженовской свите (основной кладовой российских углеводородов) средний радиус пор равен 1-10 нм, что всего в несколько раз больше размеров молекул.

Нами было показано [2], что один из эффективных методов определения средних размеров цилиндрических и сферических

нанообъектов \bar{R} (свободных объемов пор, полостей, пустот и т.д.), их средних значений концентрации \bar{N} и химического состава в месте аннигиляции позитрона в пористых системах и некоторых дефектных материалах (и в большом числе технически важных материалах и наноматериалах) является метод позитронной аннигиляционной спектроскопии. Это позволяет определять средние значения доли свободного порового пространства $\bar{V}_{rad} = (4/3)\pi\bar{R}^3 \cdot \bar{N}$, имеющие место в нефтегазоносных и метанугольных породах. Обсуждается идея поиска корреляции между значениями \bar{V}_{rad} и динамикой изменений значений КИН. Установлено, что для микроструктуры нефтегазовых месторождений (пород) важными показателями являются общая пористость и проницаемость. Прямой связи общей пористости с проницаемостью нет, но существует корреляционная связь между пористостью и проницаемостью. С повышением общей пористости повышается проницаемость породы, за счет увеличения эффективной пористости и увеличения количества крупных пор. Это приводит к резкому увеличению величин КИН при закачке воды и других специальных растворов для вытеснения нефти из пластов пород. Особая роль развития нанотехнологий становится необходимой при освоении нанорезервуаров (нанокolleкторов) – например, нефтяных пластов баженовской свиты Сибири, газовых и метанугольных пластов с наноразмерными поровыми каналами.

1. Г.К.Сафаралиев, А.Я.Хавкин, В.Л.Севостьянов.
http://ntsr.info/nor/bulletin/seminars/?ID=1601&phrase_id=661090

2. В.И.Графутин, Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко,
Ю.В.Фунтиков.
<http://www.portalus.ru/modules/science/data/files/prokopiev/prokopev-pos-report.doc>

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ НА АТОМАРНОМ УРОВНЕ

Титоров Д.Б.

Физико-технический институт УрОРАН, Ижевск

Исследований механизмов структурных превращений в сплавах железа с углеродом, несмотря на их громадное значение для развития техники, технологий и цивилизации в целом, методами квантовой и молекулярной механики на нано и атомарном уровне практически нет.

В докладе механизмы межатомных взаимодействий при γ - α превращениях во время термической обработки железоуглеродистых сталей проанализированы с использованием комбинированной модели, в которой квантовыми принципами обоснованы определенность формы, размеров атомов, а так же правило парного взаимного проникновения оболочек внешних электронов при сближении атомов [1, 2]. Взаимодействия между атомами в конденсированном веществе согласно комбинированной модели осуществляются в соответствии с законами классической физики и механики. Это позволяет анализировать структурные особенности γ - α превращений в сплавах Fe-C без приближений, неизбежных при использовании квантовой механики.

Показано, что структурные особенности γ - α превращений обусловлены влиянием режимов термической обработки на взаимодействия между атомами Fe и C, разницей: их размеров и формы, некомпенсированных зарядов ядер и плотности зарядов на внешних оболочках.

Рассмотрены механизмы: γ - α превращений в железе; растворимости углерода в аустените и феррите; стабилизации аустенита; образования феррито-цементитных структур при медленном охлаждении и мартенсита - при быстром; возникновения большой плотности дефектов в мартенситных кристаллах, углов между ними, близких к 60° , и ориентационных соотношений типа Курдюмова-Закса и Нишияма.

1. Титоров Д.Б. Самоорганизация атомов в наноструктуры // Материаловедение, 2011, № 12, с.1 -10.

2. Titorov D.B. The Classical Simulation of Interatomic Bonds on the Grain Boundaries and Joints // Journal of Materials Science and Engineering A, 2011, № 1, P. 833-837.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ В АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Петрунин В.Ф., Попов В.В., Гречишников С.И., Коровин С.А.
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Особенности структуры и свойств нанокристаллических порошков представляют возможность разработать новые и усовершенствовать используемые в атомной промышленности материалы. Имея это ввиду, чтобы получать нанокристаллические порошки в широком ассортименте, были использованы различные методы изготовления ультрадисперсных (нано-) порошков (химический золь-гель, испарение-конденсация, механо-химическое измельчение, плазмо-химическая обработка, и т.п.) [1].

Экспериментально показана перспективность использования нанопорошков для модернизации технологии уран-содержащего материала топлива ядерных реакторов и улучшить значения его параметров. Добавление 5-10% нанокристаллического порошка диоксида урана к традиционному крупнокристаллическому позволяет уменьшить температуру спекания до 15% или увеличить размер зерна с 8-10 мкм до 25-30 мкм [2]. В последнем случае срок эксплуатации топливных таблеток продлевается на 50 %.

Аналогичные перспективы показаны для технологии модернизации нейтронопоглощающих таблеток контролирующих стержней путем замены используемого карбида бора на титанат или гафнат диспрозия. Именно в нанокристаллическом состоянии эти порошки представляют возможность спекать их и получить компактные таблетки с плотностью 8,2-8,4 г/см² для автоматической системы защиты ядерного реактора [3]. Ресурс таблеток из гафната диспрозия 18-20 лет вместо 4-5 лет для карбида бора.

Чтобы поднять уровень радиационной стойкости конструкционных материалов атомных станций предложено усилить прочность феррит-мартенситных сталей добавками ультрадисперсных (нанокристаллических) порошков [4]. Нанопорошок с размерами частиц 560 нм и кристаллитов 9 нм был изготовлен методом химического соосаждения. Экспериментальные

образцы нанодисперсионноупрочненной стали были изготовлены с помощью горячей экструзии. Микроскопические исследования показали, что нанокристаллиты (5-10 нм) оксида иттрия расположены внутри зерен феррита, а несколько наночастиц по границам зерен.

Чтобы облегчить контейнер для транспорта и хранения отработанного ядерного топлива был разработан новый бор-алюминиевый сплав, названный как борал. Этот композит, состоящий из алюминия, бор-содержащего нанопрошка и оксидов тяжелых металлов, может заменить используемую нержавеющую сталь [5]. Транспортный контейнер, разработанный из борала позволит увеличить емкость на 10-30% и усилить радиационную безопасность, улучшить экологическую обстановку вокруг хранилищ и транспортных средств ядерного топлива.

1. Петрунин В.Ф. Развитие работ в области наноматериалов и нанотехнологий в атомной отрасли // Ядерная физика и инжиниринг, 2011.

2. Петрунин В.Ф., Малыгин В.Б., Федотов А.В. Способ изготовления керамических топливных таблеток ядерных реакторов // Патент РФ №2186431, 27.07.2002.

3. Петрунин В.Ф., Попов В.В. Закономерности образования нанокристаллических частиц в диоксидах металлов // ЖНХ, 2010, т. 55, №10, с. 1604-1610.

4. Агеев В.С., Петрунин В.Ф., Попов В.В. и др. Использование методов металлургии для изготовления оболочек ТВЭЛОВ из дисперсно-упрочненных оксидами жаропрочных ферритно-мартенситных сталей // Сб. науч. трудов МИФИ, 2007, №9, с. 203-204.

5. Гульбин В.Н., Петрунин В.Ф. Нанокompозитный бор-содержащий сплав // IV Межд. ядер. форум, сент. 2009, с. 36-39.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НАНОКЕРАМИКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Хасанов О.Л.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

В Нано-Центре ТПУ разработаны и запатентованы новые методы компактирования сухих порошков в заданные сложные формы: патенты России № 2225280 (10.03.2004); Евразийский патент № 005325 (24.02.2005); США № 6919041 (19.07.2005); Украины № 75885 (15.06.2006); Южной Кореи № 10-0855047 (22.08.2008); Европатент № 1459823 (11.03.2009).

Методы обеспечивают равномерную упаковку наноразмерных и микронных частиц порошков в сложные формы путем прессования сухих порошков под действием ультразвуковых колебаний и «коллекторным» способом для последующего спекания изделий широкого назначения из высокоплотной нанокерамики [1, 2].

Эти методы позволяют разрушать агломераты частиц в процессе прессования, механически активировать прессуемый порошок, повысить размерную точность изготовления керамических изделий без последующей механической обработки после спекания (*net shaping*). В технологии не применяются примесные связки и пластификаторы, поэтому керамические изделия сложной формы изготавливаются с равномерной плотностью, минимальными макродефектами (без пор, короблений, сколов и т.п.). В результате повышается качество и эксплуатационные характеристики изделий.

Методы апробированы для изготовления опытных образцов изделий из функциональной и конструкционной керамики: оптически прозрачной ($\text{Nd-Y}_2\text{O}_3$; YAG; MgAl_2O_4 ; $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$); бронекерамики (из оксида алюминия, B_4C), торцевых уплотнений, турбинок бензонасосов для автомобильных и тракторных двигателей; фильтр, калибров, экструзионных головок для кабельной техники - из оксида циркония; прецизионных керамических корпусов из электрокерамики Ва-Тi-W-O для СВЧ-смесителей для телекоммуникационных систем сотовой телефонии;

сегнетоэлектрических подложек $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$; пьезокерамики ЦТС для электронных датчиков; мишеней ZrB_2 для магнетронного распыления и др. [3 - 5].

В настоящее время выполняется мега-проект ТПУ и Холдинговой компании ОАО «НЭВЗ-Союз», победивший в конкурсе по постановлению Правительства РФ №218 о поддержке сотрудничества высокотехнологичных производств и российских вузов. Проект направлен на создание промышленного производства функциональной и конструкционной нанокерамики на базе ОАО «НЭВЗ-Союз».

1. Khasanov O.L., Dvilis E.S. Net shaping nanopowders with powerful ultrasonic action and methods of density distribution control // *Advances in Applied Ceramics*.- 2008.- V.107.- No.3.- P.135-141.

2. Khasanov O., Dvilis E., Sokolov V. and Pokholkov Yu. Mechanisms of dry powder net-shaping under ultrasonic vibration and by the collector method // *Global Roadmap for Ceramics.- Proc.2nd Int. Congress on Ceramics ICC2.- 2008.- P.359-368.*

3. Osipov V.V., Khasanov O.L., Shitov V.A., et al. Optical $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ Ceramics of Nanopowders Compacted by Static Pressure Using the Ultrasonic Method // *Nanotechnologies in Russia.- 2008.- V.3.- Nos.7-8.- P.474-480.*

4. O. Khasanov, U. Reichel, E. Dvilis, A. Khasanov. Lower sintering temperature of nanostructured dense ceramics compacted from dry nanopowders using powerful ultrasonic action // *Materials Science and Engineering: 2011 IOP Conference Series, V.18, P.082004. doi:10.1088/1757-899X/18/8/082004.*

5. O.Khasanov, V.Osipov, E.Dvilis, A.Kachaev, A.Khasanov, V.Shitov. Nanoscaled grain boundaries and pores, microstructure and mechanical properties of translucent $\text{Yb}:[\text{Lu}_x\text{Y}_{(1-x)}\text{O}_3]$ ceramics // *Journal of Alloys and Compounds.- 2011.- V.509.- S.1.- P.S338-S342.*

О ДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И СХЕМЫ НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

*Александров П.А., Бударрагин В.В., Жук В.И., Литвинов В.Л.,
Свечников А.Б.*

НИЦ «Курчатовский институт», Москва

Одна из основных тенденций современной электроники – миниатюризация, ведущая не только к переходу от микрометровых к нанометровым размерам, но и к появлению устройств работающих на новых физических принципах. Основной движущей силой здесь служит стремление увеличить интеграцию и быстродействие. К настоящему времени в лабораториях всего мира создано множество приборов на различных физических принципах с размерами приближающимся к нанометровым. Однако устойчивого производства группового характера пока не создано, т.е. речь идет о функционирующих приборах единичного характера.

В реальных условиях электронные приборы и схемы всегда работают в условиях облучения. Это связано с очень малой естественной радиоактивностью применяемых материалов, с фоновым космическим облучением. Здесь не рассматривается специальная электроника военного, атомного и космического назначения, где получаемые дозы значительно выше. Кроме того, в современной технологии широко применяются различные радиационные технологии, например, ионная имплантация, так что воздействие радиации это актуальный вопрос.

По мере уменьшения размеров элементов мы постепенно приходим к случаю, когда размер элемента сравним с областью повреждения материал от одной частицы.

Рассматривая случай сверхвысокой интеграции, характерный для наноразмерных приборов, легко увидеть, что одна частица может привести к сбою или отказу в работе микросхемы. Важно, что в случае наноэлектроники возникает проблема, которой не было в микроэлектронике, это воздействие отдельных частиц на межсоединения.

В докладе рассматриваются поставленные выше вопросы, обсуждаются различные методы резервирования и дается решение проблемы устойчивой работы наноэлектронных схем в условиях не высокой радиации.

СТАБИЛЬНОСТЬ ВО ВРЕМЕНИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

*Арсентьев А.А.¹, Фолманис Г.Э.², Афанасенкова Е.С.²
Жигалина О.М.⁴, Сухарева Е.А.⁵*

¹Московский государственный вечерний металлургический институт, Москва,

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,

³Институт энергетических проблем химической физики РАН, Москва,

⁴Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва,

⁵ФГБОУ ВПО Московский государственный университет им. В.С. Черномырдина, Москва

При использовании ультрадисперсных порошков металлов в качестве биологически активных препаратов весьма важным является стабильность наночастиц (НЧ) во времени. Ранее в работе [1] было показано, что нанопрепараты на основе железа нашли свое применение в качестве активной компоненты как в медицине, так и в сельском хозяйстве. Их приготовление включало:

- Получение нанопорошка (НП) неполным восстановлением в водороде НЧ гидрооксидов железа;
- Помещение НЧ железа в жидкую среду (вода, физиологический раствор, глицерин и т.д.);
- Обработка нанопрепарата ультразвуком.

Аттестация НП на основе железа показала, что он представляет собой смесь НЧ как оксидов железа FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, так и НЧ железа в соотношении фаз порядка 50:50 % об. Содержание кислорода в нанопрепарате составляло 17,35% по массе. ПЭМ и ВРЭМ анализы показали, что НЧ Fe₃O₄ фазы (31,9 % об.) имели размеры от 5 до 30 нм, а НЧ железа со средним размером 69,7 ± 1,4 нм обладали плоской формой с огранкой и без, толщиной 10-30 нм. На поверхности НЧ железа наблюдалась пассивирующая оксидная пленка (~5 нм) также состоящая из всех трех оксидных фаз FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄. Кроме того на поверхности в виде тонких (2-5 нм) ребер располагались НЧ оксида Fe₃O₄ (Рис.1). В ядре НЧ железа находилась фаза альфа железа.

Хранение биологически активного нанопрепарата на основе Fe, описанного выше, в течение 9-ти лет с 29.05.2003 года в водной среде не

изменило общего строения УДП, который не потерял свой серый цвет. Как и после получения в ядре НЧ железа находилась фаза альфа железа, оксидный пассивирующий слой состоял из всех трех оксидных фаз, однако толщина его увеличилась до 6-8 нм. При ВРЭМ исследовании было обнаружено большее число оксидных НЧ Fe_3O_4 фазы. Таким образом показано, что НП на основе железа сохраняет свое строение, а следовательно и биологические свойства для успешного применения его в качестве биологически активного нанопрепарата.

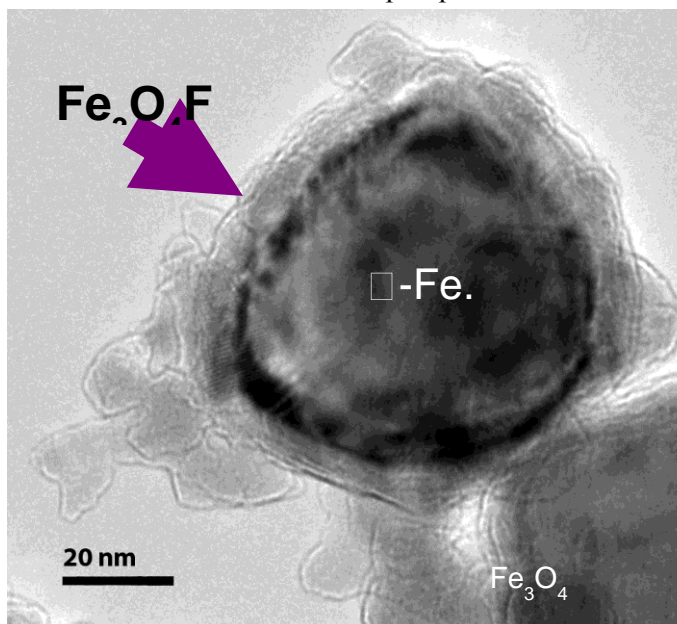


Рис.1

[1] – Арсентьева И.П. Получение, аттестация и применение нанопорошков на основе металлов в качестве биологически активных препаратов в медицине и сельском хозяйстве. // Перспективные материалы, т III: наноматериалы технического и медицинского назначения. Учебное пособие / под ред. Д.Л. Мерсона. ТГУ, МИСиС, 2009 с. 407-460

АТТЕСТАЦИЯ НАНОПОРОШКА НА ОСНОВЕ МАГНИЯ ИСПОЛЬЗУЕМОГО В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОЙ ОСНОВЫ РАНОЗАЖИВЛЯЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ

Арсентьева И.П.¹, Афанасенкова Е.С.², Глуценкова Н.Н.²

¹ФГБОУ ВПО Московский государственный университет
им. В.С. Черномырдина, Москва,

²Учреждение Российской академии наук Институт энергетических
проблем химической физики РАН, Москва

Нанодиагностика биологически активных наночастиц (НЧ) на основе металлов требует в первую очередь проведения их токсикологической экспертизы, а затем материаловедческой аттестации целым комплексом взаимодополняющих методов на нанометровом уровне: РСА, РЭМ, ПЭМ, АСМ, ВРЭМ, включая измерение удельной поверхности [1].

Нанопорошки (НП) на основе магния, используемые в качестве активной основы при создании ранозаживляющих препаратов, представляют собой пример, как нельзя корректно проводить аттестацию НЧ только одним из вышеперечисленных методов. Так измерение удельной поверхности исследуемого нанопрепарата дало значение $7 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует порошкам микронных размеров. В то время как ПЭМ исследование показало, что НЧ магния представляет собой тонкие иголки шириной $\sim 30 \text{ нм}$, толщиной несколько нм и длиной до 300 нм (Рис.1а). Это не соответствовало величине удельной поверхности. Противоречие было разрешено РЭМ анализом (рис. 1б), из которого следовало что частицы Mg действительно имеют микронные размеры, внутри которых наблюдался клубок из игольчатых НЧ. На поверхности частиц, как показали АСМ исследования, располагалась многослойная пленка с толщиной слоя 2-3 нм (Рис. 1в). Рентгенофазовый состав был представлен следующими фазами: 39% Mg, 11% MgO, 50% Mg(OH)₂.

Частицы магния были получены левитационно-струйным методом с последующей пассивацией их поверхности. Однако длительное хранение на воздухе, учитывая, что магний – весьма активный металл, способствовало образованию на поверхности пленок, в основном состоящих из Mg(OH)₂ фазы. Сами же игольчатые НЧ магния

согласно ВРЭМ анализу содержали в ядре фазу Mg с пассивирующей оксидной пленкой MgO на поверхности и расположенными там же НЧ MgO и Mg(OH)₂ в виде зубчиков (Рис. 1г).

Использование препарата, состоящего из смеси НЧ Mg, MgO, Mg(OH)₂ фаз в качестве активной компоненты в вазелине при создании ранозаживляющего препарата показало, что его эффективность составляет уменьшение на 30% в 1-ые двое суток площади послышной раны на экспериментальном животном. Применение аналогичного препарата из смеси НЧ железа и его оксидов увеличило эффективность ранозаживления до 80% [2] .

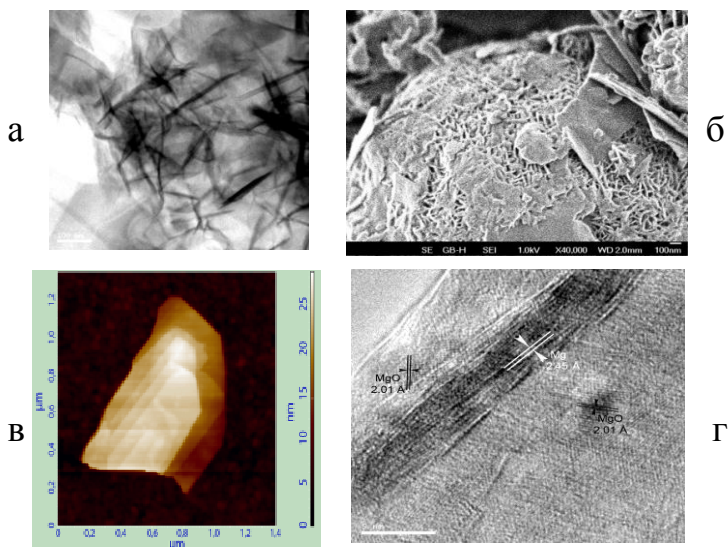


Рис.1 ПЭМ(а), РЭМ(б),АСЭМ(в),ВРЭМ(г) анализы нанопрепарата на основе магния

1 – Арсентьев А.А., Лейпунский И.О., Арсентьева И.П., Зотова Е.С. /Методика ГСССД МЭ 175-2010. Методика исследования формы, рельефа поверхности, среднего размера и характера распределения по размерам НЧ металлических и керамических материалов; Росс. Научно-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2010-97 с. Деп в ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» 10.11.2011г., №874а-2010 кк.

2 – Арсентьева И.П. Лейпунский И.О., Жигач А.Н., Арсентьев А.А., Кусков М.Л., Зотова Е.С., Жигалина О.М., Артемов В.В., Дзидзигури Э.Л. /Комплекс методик для установления основных аттестационных характеристик НЧ металлов. // Изв. РАН, сер. физическая, том 75, № 11, с 1566-1573

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИО- И РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гульбин В.Н.¹, Михеев В.А.¹, Колпаков Н.С.¹, Чердынцев В.В.²

¹ОАО «Инженерно-маркетинговый центр Концерна «Вега»,
Москва

²Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

Широкое распространение современных технологий, использующих электромагнитные излучения для информационных коммуникаций и в качестве носителя энергии, приводит к существенному повышению уровня электромагнитного фона в среде обитания человека. Его снижение до безопасного уровня осуществляется при помощи специальных радиопоглощающих материалов. Для защиты от воздействия электромагнитных полей (ЭМП) разработаны и исследованы радиопоглощающие наполнители и покрытия на основе таких углеродных материалов (удельная площадь поверхности 12-26 м²/г), как технический углерод, графит, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит. С использованием этих наполнителей и покрытий разработаны радиозащитные материалы и технологии их изготовления: радиозащитные строительные (включая облицовочные) материалы, радиопоглощающие наполнители на основе измельченной бумаги, ткани, волокна, гранул и др., радиозащитное теплоизолирующее пеностекло, радиопоглощающие и радиозащитные изделия для безэховых экранированных камер и помещений и др. Полученные радиозащитные материалы позволяют защитить жилое строение или здание от проникновения ЭМП, снижая их уровни до регламентированных (безопасных) значений.

Проникновение человека и технических средств в открытый космос, а также широкое распространение в медицинской практике радиационной техники связано с воздействием на человека и используемое им оборудование ионизирующих излучений. Для снижения их уровней до безопасных значений требуются

специальные радиационно-защитные материалы, в том числе облегченные радиационно-защитные материалы на полимерной основе. Проведён комплекс исследований таких материалов. ДМА-анализом установлено, что при увеличении количества радиационно-поглощающих модификаторов в полимерном композите наблюдаются увеличение модуля Юнга, предела прочности и предела текучести, однако, относительное удлинение падает, при этом оставаясь достаточно высоким. Калориметрия опытных образцов показала, что упрочнение полимерных композитов возникает из-за переориентации и вытягивания цепочек полимера под воздействием знакопеременных нагрузок при отжиге. Измерения коэффициента ослабления потока моноэнергетического гамма-излучения изотопа ^{57}Co с энергией $E_\gamma = 122$ кэВ показали увеличение этого коэффициента до величины 1.33–1.40.

МИНЕРАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УНТ

Жукалин Д.А., Алексеева Е.В., Битюцкая Л.А.

Воронежский государственный университет
Воронежский государственный архитектурно-строительный
университет

Изучение наноматериалов является новым этапом в развитии нанотехнологий. Одним из перспективных направлений является использование углеродных нанотрубок и фуллеренов для осуществления направленного структурообразования строительных композитов. Их можно использовать не только, как центры кристаллизации, но и как элементарные структурообразующие единицы [1].

При формировании композиционных наноматериалов, как правило, исходят из приближения изолированных однослойных и многослойных нанотрубок. Однако, в реальных условиях из-за неконтролируемой агрегации УНТ, возникают непреодолимые технологические препятствия реализации подобных представлений. Изучение фрактальной агрегации однослойных и многослойных нанотрубок открывает новые возможности в развитии технологии нанокomпозиционных материалов на основе УНТ [2]. Методом седиментации из взвеси в жидкой среде (вода, полимеры и др.) конгломерата УНТ полученных методом CVD, проведено разделение на фракции и выделены изотропные и анизотропные фрактальные агрегаты УНТ. В качестве второго агента использовались клинкерные минералы цементов медицинского и строительного назначения [3]. Для изучения топологии фрактальных агрегатов использовалась оптическая (NU-2E), электронная (JOEL JSM-6380) и атомно-силовая (СОЛБЕР Р47-PRO) микроскопии. Дополнительные исследования проводились при помощи рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии. При исследовании структурообразования на микро- и нано- уровне нанокomпозитных материалов на основе УНТ выделено два механизма: фрактальный синтез; иммобилизация минералов на УНТ.

При формировании нанокomпозита в модельной системе $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CNT} - \text{H}_2\text{O}$ при увеличении объемной доли

изотропных фрактальных УНТ, по изменению фрактальной размерности получаемых структур, выявлены гомогенные и гетерогенные области фазообразования с экстремумом. При критической концентрации УНТ происходит синтез гибридного нанокompозита $\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}@\text{CNT}$ с образованием фрактальной структуры с ярко выраженной анизотропией, сопровождающийся преобразованием исходной изотропной фрактальной структуры УНТ в композит. В силу гидрофильности УНТ происходит дегидратация $\text{CaSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ и последующим образованием элементарного агрегата, состоящего из гидрата CaSO_4 и гидрата УНТ, соединенных водородной связью.

При несоблюдении стехиометрии (при избыточном содержании минерала) происходит его иммобилизация на УНТ с образованием укрупненных армированных агрегатов (150 нм) по сравнению с исходным состоянием (30 нм). ИК спектроскопия свидетельствует о возникновении дополнительного физическо-химического взаимодействия между УНТ и минералом по типу Ван-дер-Ваальса.

Учет различных механизмов и стехиометрии при образовании структурообразующих единиц минерал@УНТ позволяет получать нанокompозиты с воспроизводимыми заданными свойствами.

1. Eduardo Ruiz-Hitzky, Katsuhiko Ariga, Yuri Lvov. Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials/WILEY-VCH Verlagb GmbH & Co.KGaA/ 2008г. – 522с

2. Жукалин Д.А., Битюцкая Л.А., Соколов Ю.В. Влияние фрактальной агрегации углеродных нанотрубок на формирование нанокompозитов / Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы). 7 Всероссийская конференция школа: Тезисы докладов. – Воронеж: Научная книга, 2009. -С. 135 – 137.

3. Е.В. Алексеева, А.Н.Бобрышев, П.В.Воронов, П.А.Головинский, А.В.Лахно, В.Т.Перцев "Структурно-реологические свойства дисперсно-зернистых систем" Воронежский ГАСУ 2010г. ISBN 978-5-89040-278-3

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*Иванова С.В.¹, Глаговский Э.М.¹, Орлов В.К.², Шлепов И.А.²,
Никоноров К.Ю.², Рожко В.В.²*

¹ Институт промышленных ядерных технологий
Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
² ОАО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

Создание реакторов на тепловых нейтронах нового поколения с более жесткими условиями эксплуатации требует использования для изготовления компонентов активных зон этих реакторов циркониевых сплавов с повышенным уровнем свойств.

Был проведен анализ традиционных методов, использующихся для изменения свойств металлов и сплавов: 1) подбор легирующих элементов и их количества, 2) выбор оптимальных режимов закалки и отпуска, 3) использование различных способов термомеханической обработки. Результаты анализа показали ограниченность возможностей такого подхода для обеспечения оптимального сочетания технологичности получаемого в результате металла и комплекса эксплуатационных характеристик изготавливаемых из него изделий: прочности и пластичности, коррозионной стойкости, сопротивления высокотемпературной ползучести и радиационному росту.

Целью работы являлась разработка методов повышения эксплуатационных свойств существующих промышленных циркониевых сплавов без изменения их состава.

Представляется перспективной разработка методов влияния на физико-механические свойства циркониевых сплавов за счет создания у них гетерогенной структуры с дисперсионным принципом упрочнения, когда в качестве упрочняющей фазы используются соединения с упорядоченной структурой.

Упорядоченные фазы образуются на базе основных ГЦК, ОЦК и ГПУ решеток в результате закономерного расположения атомов по узлам (образование дальнего порядка) при кристаллизации из жидкого состояния или фазового превращения в твердом состоянии.

В процессе упорядочения при установлении дальнего порядка в расположении атомов разного сорта происходят радикальные изменения механических, магнитных, тепловых, электрических, коррозионных и других свойств, что является основой для разработки материалов с комплексом оптимальных характеристик.

Аномальной особенностью сплавов, характеризующихся наличием областей (объемов) с упорядоченной структурой, является увеличение сопротивления деформированию, повышение предела текучести и коэффициента упрочнения при повышении температуры.

Такой материал создавался с использованием литейной технологии за счет жидкометаллического армирования, т.е. перевода сплава в некоторых локализованных объемах в упорядоченное состояние путем введения в расплав небольших количеств сверхструктурных (упорядоченных) соединений.

В результате проведенных исследований было получено несколько вариантов наноструктурированных материалов на основе циркониевого сплава Э110 методом жидкометаллического армирования расплава добавками соединений с упорядоченной структурой: субоксидами и интерметаллидами.

Кроме того, перспективным принципом построения структуры конструкционного материала с высокими значениями кратковременной и длительной прочности, сопротивления ползучести и усталости, сопротивления развитию усталостных трещин является создание в материале гетерогенной структуры с пластичными прослойками между прочными несущими элементами, т.е. создание композиционного материала (КМ). В подобного рода КМ уменьшение чувствительности к динамическим нагрузкам достигается за счет более быстрого поглощения энергии упругими компонентами КМ, по сравнению с пластичными компонентами, а понижение чувствительности к образованию трещин достигается путем намеренного перераспределения накопленных повреждений в компоненте, не снижающем несущую способность материала в целом. В данной работе для получения такого материала была использована гранульная технология.

В результате проведенных исследований на базе российских промышленных циркониевых сплавов было получено несколько вариантов композиционных наноструктурированных материалов, обладающих повышенным уровнем свойств.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА Al_2O_3 ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РАЗГОННОГО НАСАДКА АППАРАТОВ ГИДРОАБРАЗИВНОЙ РЕЗКИ

Крутиков В. И., Спиринов А. В., Паранин С. Н.
Институт электрофизики УрО РАН

Разработка износостойких разгонных насадков (РН) для аппаратов гидроабразивной резки позволит удешевить технологический процесс и повысить его производительность.

Оксид алюминия является перспективным материалом для изготовления таких деталей, как РН, ввиду его высокой твердости и износостойкости, а также высокой сырьевой доступности. При этом формирование тонкой кристаллической структуры керамики на основе Al_2O_3 обеспечивает ей улучшенные в разы эксплуатационные характеристики, что было неоднократно продемонстрировано трибологическими исследованиями опытных образцов в форме дисков.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по получению толстостенных трубчатых керамических изделий из двухслойной комбинированной заготовки (наиболее ответственным у РН является слой вблизи стенки внутреннего канала). Внутренний слой сформирован из наноразмерного порошка Al_2O_3 , полученного в Институте электрофизики электрическим взрывом алюминиевой проволоки ($d_{\text{ВЕТ}}=33$ нм) с полимерным связующим путем намотки полимер-керамической пленки на формообразующий стержень. Внешний слой представляет собой засыпку из субмикронного порошка оксида алюминия (коммерческий, получен плазмохимическим методом, представляет собой гранулы размером до 40 мкм из частиц неопределенной формы с размером ~ 150 нм).

Образцы керамики получены путем радиального магнитно-импульсного прессования [1] комбинированной заготовки и последующего свободного спекания.

Список литературы:

[1] S. Parandin, V. Ivanov, A. Nikonov, A. Spirin, V. Khrustov, S. Ivin, A. Kaygorodov, P. Korolev // Densification of Nano-Sized Alumina Powders under Radial Magnetic Pulsed Compaction. *Advances in Science and Technology* Vol. 45, 2006, pp. 899-904.

ПОЛУЧЕНИЕ ДАТЧИКОВ УГАРНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ

*Николаев А.Л.^{1,2}, Кайдашев Е.М.^{1,2}, Лянгузов Н.В.^{1,2},
Ступко М.Ю.^{1,2}*

¹ЮФУ, Ростов-на-Дону,

² НИИ механики и прикладной математики ЮФУ,
Ростов-на-Дону

Проведен анализ экспериментальных исследований по синтезу наностержней оксида цинка. Выявлены оптимальные условия синтеза наностержней для их последующего применения в качестве активных элементов датчиков СО методами импульсного лазерного напыления [1,2], магнетронного напыления на постоянном токе и карботермического синтеза [3] на подложках SiO₂ и Al₂O₃ с применением буферных пленочных подслоев ZnO:Ga различной толщины получены образцы наностержней оксида цинка. Основываясь на этом были разработаны три конструкции газочувствительных структур на основе наностержней ZnO[5]. В двух конструкциях стержни выращивались непосредственно на подслое ZnO:Ga, а в третьей стержни удалялись с поверхности предыдущих образцов ультразвуком в раствор метанола, а затем уже наносились на подслои. Кроме того, было получено несколько образцов газочувствительных элементов, в основе которых лежали пленочные слои ZnO и ZnO:Ga.

Полученные образцы исследованы методами сканирующей электронной и оптической микроскопии. Для измерения чувствительности образцов к угарному газу (СО) был собран специальный вакуумируемый стенд. Чувствительность определялась по изменению электрического сопротивления образцов и выражалась в процентах согласно следующей формуле: $((R_a - R_b) / R_a) \times 100\%$, где R_a и R_b - сопротивления сенсора в присутствии СО и в чистом воздухе соответственно. Показана высокая чувствительность к СО образцов активными элементами которых являлись наностержни ZnO. Изменение сопротивления пленочных структур при контакте с угарным газом было невелико и

лежало в пределах погрешности измерительных приборов, что говорит о большой роли величины площади соприкосновения материала газочувствительных элементов с детектируемым газом.

Исследованы фотолюминесцентные свойства наностержней газочувствительных элементов. Для образцов, полученных методом карботермического синтеза с использованием меди в качестве катализатора роста, пик в зеленой области спектра был очень размытым и слабым. Это свидетельствует о хорошем структурном совершенстве относительно точечных дефектов, вызванных вакансиями по кислороду [6]. В то же время, для образцов, где стержни наносились из раствора [7], пик в зеленой области спектра фотолюминесценции имел намного большую интенсивность, что говорит о большей (по сравнению с образцами, полученными другими методами) концентрации кислородных вакансий, которые, в свою очередь, ответственны за газочувствительные свойства наностержней ZnO. Установлена связь между чувствительностью к CO структур на основе наностержней ZnO и интенсивностью пика в зеленой области спектра фотолюминесценции.

[1] Kaidashev E.M., Lorenz M., Hochmuth H., Natusch D., Nobis T., Rahm A., Lenzner J., Grundman M. // DPG.- Frühjahrstagung, Regensburg, Germany. Poster HL 12.71, 2004.

[2] Lorenz M., Kaidashev E. M., Rahm A., Nobis Th., Lenzner J., Wagner G., Spemann D., Hochmuth H. and Grundmann M. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86. P. 143113.

[3] Seu Y. L. et al. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. P. 3711-3716.

[4] Cao B.Q., Grundmann M. // Nanotechnology. 2009. Vol. 20. P. 305701-305708.

[5] Николаев А.Л., Карапетьян Г.Я., Днепровский В.Г., Багдасарян А.С., Багдасарян С.А., Кайдашев Е.М. // Инженерный вестник Дона. 2012. №2.

[6] Shih H. Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol. 94. P. 021908.

[7] Николаев А.Л., Ступко М.Ю., Лянгузов Н.В., Кайдашев Е.М. // Инженерный вестник Дона. 2012. №1.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

*Милов Е.В., Кабиров Ю.В., Кленушкин А.А., Лянгузов Н.В.,
Гавриляченко В.Г., Панченко Е.М.*
Южный Федеральный Университет

Соединение $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) известно своими необычными диэлектрическими свойствами - колоссальным значением диэлектрической проницаемости в широком интервале температур и частот. Гексаферрит стронция – $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO) известен как магнитожестький материал.

Отжиг прекурсора гексаферрита стронция при 900 °С, приготовленного методом соосаждения, позволил осуществить синтез $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ со средним размером кристаллитов около 100 нм, что подтверждается рентгеновскими и электронно-микроскопическими исследованиями. Керамические образцы были приготовлены следующим образом: к стехиометрической смеси оксидов CaCO_3 , CuO , TiO_2 , предназначенной для синтеза ССТО, было добавлено 10% по массе такого SFO с последующим спеканием при температуре 1100 °С. Микрокристаллиты феррита при высокой температуре становятся центрами кристаллизации ССТО. При этом кубическая симметрия характерная для чистого ССТО искажается, на симметрию кристаллитов оказывает влияние ядро (рис. 1).

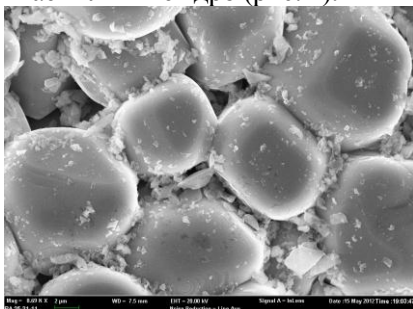


Рис. 1. Микрофотография поверхности приготовленного образца.

Используя описанную методику синтеза объектов, были приготовлены керамические образцы со структурой микрокристаллитов «кора-ядро». В дальнейшем будут проводиться исследования электрических и магнитных свойств.

ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗГОТОВЛЕННЫЕ НА ОСНОВЕ НАНО- И УЛЬТРАЗРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ СЛОИСТЫХ ФАЗ ТИПА ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

Нестеров А.А., Панич А.А., Панич А.Е.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Пьезокерамические материалы на основе фаз слоистых титанатов ряда s- и р-элементов (BCPC) состава $(\text{Bi}_2\text{O}_2)(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$, где $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{K}, \text{Bi}$ и другие катионы, а $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}$ или Ta , с $n = 2, 3, 4, 5$ являются основой пьезодатчиков, широко применяющихся в современных датчиках высокотемпературного контроля. Уникальность таких материалов предопределяется рекордно высокой стабильностью их пьезоэлектрических и диэлектрических параметров в широком интервале температур (70 – 900°K) и давлений (0,001Па – 300 мПа), что связано с рекордно высокими точками Кюри (T_c) слоистых пьезофаз, лежащих в их основе. К недостаткам данной группы пьезокерамики необходимо отнести: относительно низкие значения её пьезоэлектрических и диэлектрических параметров (ЭФП), технологические проблемы, связанные с синтезом порошков исходных фаз и трудности формирования материала с заданной микроструктурой, что негативно влияет на воспроизводимость, а также на временную и температурную стабильность материалов рассматриваемого типа.

Большинство известных попыток решения указанных проблем можно разделить на три типа. Необходимые изменения в системах предлагается достичь за счёт: а) повышения дефектности частиц порошков; б) введения в системы стеклофаз; в) образования твёрдых растворов с фазами системы ЦТС. В ряде случаев это позволяет увеличить скорость процесса спекания, а также повысить плотность керамики и уменьшить её пористость. К сожалению, каждое из рассмотренных направлений исследований решает только локальные задачи, зачастую за счёт снижения других параметров материалов указанной группы.

Одним из способов решения рассматриваемых проблем может быть технология синтеза нано- и ультрадисперсных порошков пьезофаз, основанная на методе химического и структурного подобию (МХСП) между прекурсорами и целевой фазой, что позволяет существенно снизить энергию активации процесса в целом, а также получить порошки пьезофаз с заданной полосой и величиной дисперсности. Так, в случае

слоистых титанатов, указанный метод позволяет: а) понизить температуру формирования целевого продукта реакции в среднем на 450 – 500°K; б) сократить время процесса в 3–5 раз; в) сохранять количественный состав продуктов реакции, что практически невозможно сделать в рамках традиционных технологий.

Изменяя условия синтеза пьезофаз в рамках МХСП, можно целенаправленно изменять средний размер частиц синтезируемых порошков от 15-30 нм до 1500 нм и варьировать полосу их дисперсности от 50 до 1200 нм. Использование на этапе спекания керамики шихты заданного гранулометрического состава позволяет целенаправленно управлять процессами первичной и вторичной рекристаллизации, а также роста зёрен и, следовательно, формировать оптимальную (для определённого сочетания ЭФП) микроструктуру керамического каркаса.

С целью повышения пьезоэлектрических параметров и значений $\epsilon'_{33}/\epsilon_0$ в фазы $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ были легированы титанатами и цирконатами свинца, кальция, стронция и бария. Это позволило, не меняя технологию формирования целевых фаз и условий спекания прессзаготовок, создать материалы с температурой Кюри от 420 до 550°С (т.е. получить пьезопреобразователи с диапазоном рабочих температур от 400°С до 520°С - табл. 1). Эти материалы сохраняют высокую стабильность пьезопараметров при изменении температуры и давления в системе.

Таблица 1 – ЭФП пьезокерамики, изготовленной из шихты, синтезированной с использованием различных прекурсоров.

фазовый состав	D* ср. частиц шихты (нм)	D* ср. зёрен керамики (нм)	$d_{33} \cdot 10^{12}$ (Кл/Н)	$\epsilon'_{33}/\epsilon_0$
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	28	820	10 - 12	85 - 90
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	46	630	14 - 16	120 - 140
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	87	490	17 - 19	150 - 160
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	22	980	22 - 24	110 - 130
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	35	690	24 - 27	120 - 140
$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	79	510	30 - 35	160 - 190
НВТ-ЦТВС-1	83	720	65 - 70	280 - 330
ВТ-ЦТВС-1	94	660	45 - 60	230 - 270

D* ср. – средний диаметр объектов

Температура спекания керамики всех типов 1100 - 1150°С, образцы для измерения ЭФП в форме стандартных дисков, электроды серебряные, поляризация в силиконовом масле при 200°С полем до 60 кВ/см, время поляризации – 30 минут.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА С НАНОЧАСТИЦАМИ 3D-МЕТАЛЛА

*Николайчук Г.А., Цветкова Е.А., Болдин П.А., Михайлова Е.А,
Бондаренко А.В., Мороз О.Ю.
ОАО «НИИ «Феррит-Домен»*

В настоящей работе представлены результаты исследований свойств и технологии получения радиопоглощающих материалов (РПМ) на основе плёнок аморфного гидрогенизированного углерода (а-С:Н) с наночастицами 3d- металлов: никель (Ni), кобальт (Co), железо (Fe). На рисунке 1 представлен вид радиопоглощающего материала.



Рис.1 Вид радиопоглощающего материала на гибкой тканевой подложке

Пленки наносились на подложки из высокомодульной ткани методом ионно-плазменного магнетронного напыления на промышленной вакуумной установке ZV-1200 (Leybold-Heraeus, Германия). В зависимости от технологических режимов напыления толщина пленок составляет от 50 нм до 4 мкм, концентрация металла от 5% до 90%.

В зависимости от концентрации ферромагнитных наночастиц в пленке аморфного гидрогенизированного углерода значение величины комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) колеблется от сотен до нескольких тысяч. На основе таких пленок, по принципу градиента толщины пленки и концентраций

ферромагнитных наночастиц, созданы сверхлегкие радиопоглощающие покрытия (РПП с геометрическими размерами 500×500 мм и поверхностной плотностью от $0,14$ г/см² до $0,4$ г/см².

На рисунке 2 приведен спектр отражения электромагнитной волны образца радиопоглощающего покрытия в сверхвысокочастотном диапазоне с приведенной удельной массой $0,15$ г/см² и толщиной 3 мм.

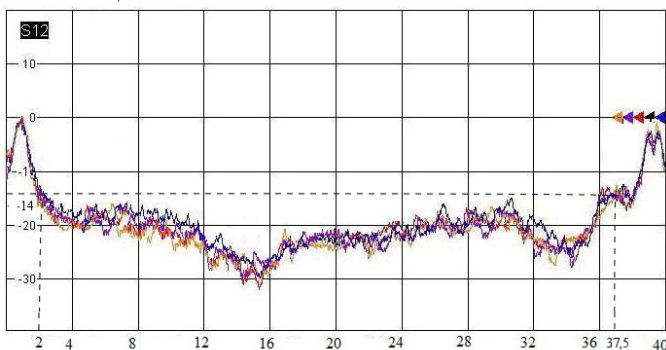


Рис.2 - График частотной зависимости модуля коэффициента отражения образца РПП при четырех взаимно перпендикулярных поляризациях в диапазоне частот 1 - 37,5 ГГц

Также для образцов были проведены исследования частотной зависимости МКО в оптическом и ИК диапазонах. Спектры получены при углах падающего и отраженного лучей 5 и 10 градусов по отношению к нормали. Значение коэффициента отражения составило в среднем – (20 – 30) дБ.

Разработанные, принципиально новые радиопоглощающие материалы применяются для решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, защиты компьютерных систем обработки информации от несанкционированного доступа, снижения радиолокационной заметности образцов вооружения и специальной техники, а также для защиты биологических объектов от электромагнитного излучения.

МОДИФИКАЦИЯ РЕЗИНЫ НАНОДИСПЕРСНЫМ КРЕМНЕЗЕМИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ «РОСИЛ-175»

Полубояров В.А., Коротаяева З.А., Жданок А.А., Байкина, Л.К.Волоскова Е.В., Горбунов Ф.К.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Широко применяемые для беговой части протектора легковых шин традиционные типы каучуков, такие как бутадиен-стирольный каучук СКС-30, не могут удовлетворить постоянно возрастающим требованиям со стороны шинной промышленности. Для решения вышеизложенной проблемы широко применяются такие зарубежные модификаторы каучуков, как кремнеземистые наполнители «Перкасил» и «Зеосил-1165 МР». В данной работе предложено заменить данные модификаторы на кремнезем «Росил-175». Однако простое введение этого кремнезема в состав каучука невозможно из-за сверх высокого взаимодействия частиц друг с другом, малой плотности порошка и большой пыльности. Поэтому в работе предложен метод грануляции наполнителя с использованием воды в качестве вяжущего и последующей сушке при 120 °С, а также исследовано влияние полученных порошков кремнезема на свойства бутадиен-стирольного каучука СКС-30 в зависимости от полученного гранулометрического состава.

Распределение по размерам частиц исследуемых кремнеземистых наполнителей, определенное методом малоуглового рентгеновского рассеяния, показало, что для них характерно бимодальное распределение. Отношение интенсивностей рассеяния излучения от частиц размером 30...70 Å (I_6) к интенсивности рассеяния излучения от частиц размером 13...20 Å (I_M) для широко применяемых в шинной промышленности наполнителей «Перкасил» и «Зеосил» равно $I_6/I_M=0,025...0,035$. Таким образом, если такое распределение первичных частиц по размерам кремнезема «Росил-175» в процессе его получения будет выдержано, то по своим физико-химическим свойствам он будет сравним с лучшими известными образцами кремнезёмов для улучшения свойств резин [1]. Оптимальное уплотнение кремнеземистого наполнителя «Росил-175», при котором достигается соотношение $I_6/I_M=0,025...0,035$ получается при использовании воды в качестве вяжущего и последующей прокалки в течении (τ) 1 и 3 часов (табл. 1).

Таблица 1.

Физико-механические характеристики резин, модифицированных различными кремнеземистыми наполнителями

Образец/ свойство	Зеос ил	Перк асил	Роси л	вода, $\tau=1$ ч	вода, $\tau=2$ ч	вода, $\tau=3$ ч	вода, $\tau=4$ ч
Вязкость по Муни	115		132	100		110	
Условная прочность при растяжении, МПа	16,0		17,4	16		15,7	
Сопротивле- ние раздиру, МПа	63		53	50		53	
Относительное удлинение, %	634		717	620		717	
I_6/I_M ,	0,033	0,030	0,029	0,025	0,021	0,035	0,033
Плотность, г/см ³	0,29	0,18	0,20	0,29	0,29	0,28	0,27
Содержание пыли, %	40	80	100	30	40	40	40

Из таблицы 1 видно, что прокалка при 120 °С в течение одного часа гранулированной с водой белой сажи приводит к оптимальному распределению частиц по размерам. Прокалка в течении двух часов дает ухудшение гранулометрии. Прокалка в течение трех и четырех часов опять приводит к улучшению гранулометрического состава. Свойства каучуков при введении в них образцов кремнезема «Росил-175», обработанного водой в течении 1 и 3 часов, приближаются к свойствам каучуков с введенной в них формой кремнеземов «Перкасил» и «Зеосил». Таким образом, отступление от оптимального соотношения $I_6/I_M=0,025...0,035$ для белых саж приводит к ухудшению технических показателей каучуков.

1. Пат.2240542, РФ. Способ анализа кремнеземного наполнителя для резин (экспресс метод) / *Полубояров В.А., Кортаева З.А., Титов В.М., Воронин А.В. и др.* 2004. Бюл. № 32.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАРБИДЫ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТОДЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Решетников С.М.¹, Сюгаев А.В.², Лялина Н.В.², Ломаева С.Ф.²

¹Удмуртский государственный университет, Ижевск

²Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск

Для развития водородной энергетики необходимо совершенствовать способы получения водорода. Достоинствами электрохимического метода являются высокая чистота получаемого водорода, простота технологического процесса, его непрерывность, возможность наиболее полной автоматизации, возможность получения ценнейших побочных продуктов (тяжелая вода, кислород), общедоступное и неисчерпаемое сырье, гибкость процесса и возможность получения водорода непосредственно под давлением, физическое разделение водорода и кислорода в самом процессе электролиза. Для электрохимического получения водорода применяются никелевые и железные электроды, которые обладают высокой стабильностью в щелочных электролитах. Идет поиск более эффективных электродов среди сплавов и интерметаллических соединений. Однако, за исключением платиноидов, металлические электроды характеризуются относительно высокими значениями перенапряжения реакции выделения водорода (РВВ), что увеличивает энергозатраты. Для металлов платиновой группы можно отметить такие недостатки, как высокая стоимость и склонность к взаимодействию с каталитическими ядами.

Среди неметаллических соединений перспективными электродными материалами являются карбиды переходных металлов, которые, будучи относительно недорогими, характеризуются повышенной активностью в РВВ. Значительное число проведенных ранее в этом направлении исследований выполнено на карбидах вольфрама, характеризующихся высокой активностью в РВВ. Выбор карбида вольфрама обусловлен также отсутствием гидридообразования, которое на поверхности других карбидов (TiC, NbC, ZrC, Cr₃C₂, Cr₇C₃) ведет к быстрому разрушению электродов. Металлы

триады железа также характеризуются низкой склонностью к образованию гидридов, можно предположить, что их карбиды будут обладать повышенной устойчивостью и обладать высокой активностью в РВВ. На сегодняшний день данные по электрохимическим свойствам карбидов триады железа ограничены. Представленная работа посвящена оценке активности карбидов металлов триады железа по отношению к РВВ в кислых и щелочных средах. Проведено сравнение карбидов с соответствующими металлами (Fe, Co, Ni) и гладким платиновым электродом. Карбидные электроды получены механохимическим синтезом с последующим динамическим прессованием.

Показано, что в растворах кислот карбиды триады железа характеризуются низкими перенапряжениями РВВ карбидов по сравнению с соответствующими металлами. Причем при переходе от металла к соответствующему карбиду активность возрастает по-разному: для Fe – на 3 порядка; для Co – на 2 порядка; для Ni – на 1 порядок. Активность в РВВ Fe₃C-электрода в широком диапазоне потенциалов практически такая же, как у Pt-электрода. Форма кривых и влияние pH раствора на катодный процесс для Fe₃C и Pt также полностью совпадают. Проведенные волюмометрические измерения показали, что образование углеводородов не вносит существенного вклада в суммарный катодный процесс на цементите. Выход РВВ по току для Fe₃C и Pt практически одинаков, следовательно, одинакова и чистота получаемого водорода. Установлено также, что цементит в меньшей степени склонен к взаимодействию с каталитическими ядами (H₂S) по сравнению с Pt-электродом.

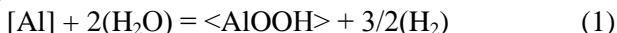
В щелочном растворе активность Fe₃C намного меньше активности Pt-электрода, а активность Ni₃C даже ниже, чем у Ni. Заметное влияние pH среды на активность карбидных электродов обусловлено разной природой разряжающихся частиц: в кислых средах – это ионы H₃O⁺, а в щелочных средах – молекулы H₂O. Полученные данные свидетельствуют о более высокой активности карбидов по отношению к восстановлению H₃O⁺ по сравнению с восстановлением молекул H₂O, причина избирательного поведения карбидов пока не совсем ясна. По-видимому, определяющее значение имеет кристаллическое строение карбида, а именно наличие в кристаллической решетке определенных атомных групп, которые активно катализируют РВВ.

АНАЛИЗ СВОЙСТВ И ОБЗОР ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО АЭРОГЕЛЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Осипов А.А., Харчук С.Е.
ФГУП "ГНЦ РФ - ФЭИ им. А.И.Лейпунского"

Аэрогели – особый класс пористых твердых веществ, получаемых из гелей, методом, не приводящим к разрушению их твердого каркаса. Как правило, это метод сверхкритического высушивания. Характерными признаками аэрогелей являются [1]: высокая пористость (> 80% об.); высокая удельная поверхность (> 300 м²/г); малый размер структурных составляющих (5-100 нм); ажурная структура твердого каркаса.

В начале 90-х годов в ГНЦ РФ – ФЭИ впервые был синтезирован материал на основе оксида алюминия, относящийся к классу аэрогелей. При этом была применена новая оригинальная методика, заключающаяся в селективном окислении бинарного расплава галлия с алюминием. Для ее реализации в жидком галлии растворяли 0,1–0,5 % мас. алюминия и через полученный бинарный расплав Ga-Al продували инертный газ (аргон), увлажненный водяным паром. Алюминий, в силу его большего сродства к кислороду, окисляется, взаимодействуя с водяным паром. В итоге по реакции (1) образуются легкие белые “хлопья” – аэрогель (рисунок 1).



где вид скобок характеризует состояние реагентов и продуктов реакции: "[]" – растворенное; "()" – газообразное; "< >" – твердое (аморфное).

Изучение морфологической структуры аэрогеля показало, что этот материал обладает слоисто-волокнистой структурой, параметры которой (средний диаметр волокон – 20–50 нм, расстояние между волокнами – 5–100 нм) позволяют отнести его к классу аэрогелей.

Также авторами были установлены и другие уникальные свойства этого материала: плотность – 13–80 кг/м³; пористость – до 99 %; теплопроводность – 0,01–0,03 Вт/(м·К) в диапазоне температур 130–1570 К; удельная поверхность (БЭТ) – до 800 м². На рисунках 1-2 представлены внешний вид и микроструктура аэрогеля.



Рис. 1 – Внешний вид аэрогеля AlOON

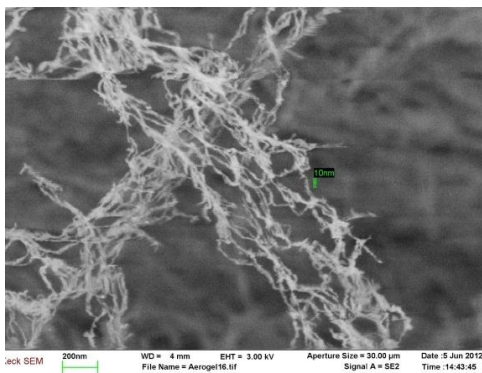


Рис. 2 – Микроструктура аэрогеля

Применение аэрогеля AlOON

Керамика. Исследована возможность получения плотной жаропрочной керамики на основе порошков α -Si₃N₄ (метод получения порошка – самораспространяющийся высокотемпературный синтез), α -SiC (плазмохимический синтез) и некоторых других, при использовании малых количеств активатора спекания в виде наноструктурированного аэрогеля AlOON. Добавка аэрогеля (0,5–2,0 % мас., в зависимости от состава керамики) позволяет повысить уровень основных характеристик керамических материалов на основе нитрида и карбида кремния на 20–30 %.[4]

Полимерные материалы. Исследования, выполненные совместно с ООО «РТИ-Силиконы» (г. Лысьва Пермского края), показали, что внесение добавок аэрогеля в силиконовые резины значительно увеличивает их стойкость в различных средах (автомобильные масла, бензин, растворители) (см. рисунок 3).

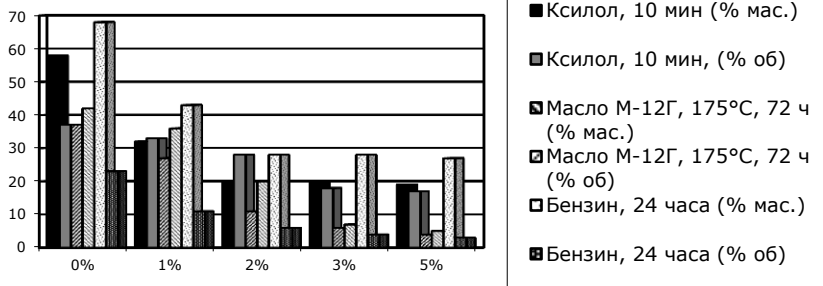


Рис. 3 – Влияние добавок аэрогеля AlOON на свойства силиконовых резин

ЭЛЕКТРОННОЕ И АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗО - КОБАЛЬТ И ЖЕЛЕЗО - ПЛАТИНА

Козинкин А.В.

НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, kozinkin@sfnedu.ru

Развиты методы рентгеновской спектроскопии для изучения состава, электронного и атомного строения новых материалов на основе наночастиц переходных металлов, стабилизированных в различных полимерных матрицах и на их поверхности.

Методом рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии исследовано электронное и атомное строение биметаллических наночастиц железо - платина, стабилизированных в полиэтилене, и железо - кобальт, стабилизированных на поверхности наногранул политетрафторэтилена. Получены и проинтерпретированы рентгеновские эмиссионные $FeK\beta 1\beta'$ -, $FeK\beta 5$ - и EXAFS – спектры K-края Fe и L3-края Pt наночастиц железо-платина, стабилизированных в полиэтиленовой матрице, рентгеновские эмиссионные $CoK\beta 1\beta'$ -, $CoK\beta 5$ -, $FeK\beta 1\beta'$ -, $FeK\beta 5$ - и EXAFS – спектры K-края Fe и Co наночастиц железо-кобальт, стабилизированными на поверхности наногранул политетрафторэтилена.

Доказано, что наночастицы железо-платина в полиэтиленовой матрице или железо-кобальт на поверхности наногранул политетрафторэтилена имеют строение ядро-оболочка (core-shell).

В первом случае ядро образуют атомы платины с гранцентрированной кубической решеткой, а внешняя оболочка состоит из соединений железа с валентной p – полосой, аналогичной Fe_2O_3 , а среднее число неспаренных $3d$ -электронов локализованных на атомах железа $n_e=4.2$.

Во втором случае, ядро имеет кристаллическую структуру металлического кобальта, в котором часть поверхностных атомов взаимодействует с фтором и кислородом. Внешняя оболочка формируется из соединений железа, в энергетической структуре валентной p – полосы которых присутствуют особенности, характерные для FeF_2 и Fe_2O_3 , а среднее число неспаренных $3d$ -электронов локализованных на атомах железа $n_e=4$, на атомах кобальта $n_e=3$.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ММ-ДИАПАЗОНА НА ИММУНОБИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОСУБСТАНЦИЙ

Усатов А. В., Малышев И. В., Азарин К.В., Покудина И.О.
Южный федеральный университет

Ранее было показано, что, что биологические эффекты зависят от параметров облучения и в первую очередь от длины волны: на одних длинах волн обнаружен максимальный эффект, воздействие других не вызывает существенных изменений, а некоторые длины волн индуцируют угнетение и даже гибель микроорганизмов [Бецкий О.В., Лебедева Н.Н , 2008). Воздействие КВЧ-излучения позволяет не только увеличить выход биологически активных соединений, но и получить их комплекс с заданными свойствами, а также интенсифицировать продуцирующую способность клеток. Особенно эффективно это облучение оказалось в тех случаях, когда по тем или иным причинам собственная биосинтетическая активность продуцентов снижена.

Процессы взаимодействия живой природы, и в частности микроорганизмов с электромагнитными полями мм-диапазона представляют как научный, так и коммерческий интерес.

В связи с этим целью работы является изучение действия ЭМИ мм-диапазона на иммунобиологическую активность наносубстанций и выживаемость прокариотических (*Escherichia coli*) и эукариотических (*Candida albicans*) микроорганизмов. Для решения поставленной цели была собрана лабораторная установка, состоящая из КВЧ-генератора Г4-141 (33-50 ГГц), откалиброванного по заданным частотам и мощностям, волноводного тракта со специальной оснасткой и излучающими рупорами, позволяющими получать на выходе равномерное КВЧ-поле с однородным распределением, как с хаотической, так и с плоской (правой) поляризацией вектора электрической компоненты. Площадь каждого из излучающих рупоров составляла 37,4 см², что соответствовало, площади чашки Петри.

Анализ полученных результатов позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, облучение с частотой 38,02 ГГц

значительно подавляет выживаемость как бактерий (*Escherichia coli*), так и грибов (*Candida albicans*). Во-вторых, для эукариотического организма *Candida albicans* определены режимы обработки, повышающие выживаемость (на 60 %) относительно контроля. Плотности мощностей, стимулирующие рост дрожжей как на 45,04 ГГц (0,4 мВт/см²), так на 42,25 ГГц (1,2 мВт/см²) не существенно влияют на процентный разброс результатов наблюдений выращенной культуры, что может свидетельствовать, что мощность КВЧ ЭМИ носит не тепловой, а биоинформационный характер и порог восприимчивости к ней, после которого происходит стимуляция роста, лежит в области десятых (или, возможно, сотых) долей мВт/см². Аналогичное предположение можно сделать и для угнетающих выживаемость микроорганизмов частот.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», госконтракт № 16.552.11.7024.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тамбиев А.Х., Кирикова Н.Н., Бецкий О.В., Гуляев Ю.В. Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы.- М.: Радиотехника.2003г.- 175 с.
2. Бецкий О.В., Лебедева Н.Н. Применение низкоинтенсивных миллиметровых волн в биологии и медицине. - «Биомедицинская Электроника» – 2008г. с. 48-53.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ИЗ ЖИДКИХ ФРАКЦИЙ ЛИСТОСТЕБЕЛЬНОЙ МАССЫ БОБОВЫХ РАСТЕНИЙ

Д.В. Брень¹, А.Б. Брень², В.А. Черноиванов¹

¹Научно-исследовательский институт физической и органической химии Южного федерального университета.

²Научно-исследовательский институт биологии Южного федерального университета.

Разработан и исследован процесс получения ультрадисперсных систем из жидких фракций зеленой массы бобовых растений. Предложенная последовательность технологических операций позволяет существенно снизить энергозатраты и увеличить производительность по целевым продуктам.

Источником материала на данном этапе исследований служила стеблелистовая масса люцерны. Полученный при прессовании растительный сок, согласно разрабатываемой технологической схеме, собирался в емкости декантатора-коагулятора и подвергался тепловой обработке с последующим разделением на коагулят и фильтрат. Жидкая фракция содержит наноразмерные агрегаты, включающие ряд органических соединений.

Для анализа использовали методы физико-химического анализа: метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в сочетании с масс-спектроскопией, а также ИК-спектроскопию и спектроскопию ¹Н ЯМР (ПМР).

Проведенные исследования позволили установить следующее.

Интегральный ЯМР спектр упаренного фильтрата (растворитель – дейтериевая вода) содержит пики (С)-Н протонов в областях, соответствующих наличию различных углеводов, аминокислот, сапонинов и др. Возможно присутствие непредельных соединений.

Исследование фильтрата комплексным методом LC-MS (жидкостной хроматографии и масс-спектропии) выявило значительное содержание в нем О- и С- моно- и ди- гликозидов, различных флавоноидов, предпочтительно апигенина, лютеонила и

других флавонолов. Также присутствуют соединения класса терпенов и сапонинов.

Исследование ультрадисперсных систем, полученных при моделировании процесса противоточной экстракции продуктов переработки стеблелистовой массы люцерны методом ИК- и ЯМР-спектроскопии показало присутствие веществ с амидной компонентой или флавоноидов со связанным водородной связью протоном.

Спектр ПМР раствора экстракта в дейтероацетоне содержит сигналы алифатических протонов (возможно, и метильных групп), указывающих на наличие алифатического фрагмента и метильных групп, соединенных с атомами О или N, что может принадлежать аминокислотам или гликозидам флавоноидов.

Упаренный фильтрат имеет ИК-спектр с характеристическими частотами, свидетельствующими о наличии в веществе двойных связей и связанных ОН-групп. ПМР-спектр в $(CD_3)_2CO$ содержит, наряду с сигналами предыдущего спектра, дополнительно сигналы, свидетельствующие о небольшом содержании в исходном коагуляте аналогов обнаруженных ранее соединений.

Спектр ПМР показал преобладание сигналов протонов, принадлежащих алифатическим группам (метиленовым и алкильным).

Произведенное фракционное разделение сока с выделением коагулята и жидкой фракции предшествовало их последующему высушиванию до порошкообразного состояния. В ИК-спектрах высушенного коагулята выявлено наличие веществ с карбонильными (амидными) группами.

Изучение физико-химических свойств ультрадисперсных систем создает основу для проведения дальнейших научных исследований в области разработки технологии получения чистых природных физиологически активных веществ, перспективных для биологической и медицинской химии, а также оборудования для обеспечения реализации этой технологии на промышленном серийном уровне.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ XANES В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ СОРБЦИИ Pb (II) И Zn (II) КАРБОНАТНОЙ ФАЗОЙ

*Т.М. Минкина¹, А.В. Солдатов², Д.Г. Невидомская³,
Ю.С. Подковырина²*

¹Факультет биологических наук ЮФУ, ²Факультет физики ЮФУ,
³Институт аридных зон ЮНЦ РАН

За последние 20 лет развитие методов рентгеновской спектроскопии поглощения обеспечило возможности получать информацию о структурной организации почвенных соединений металлов [1]. Мощным методом изучения электронного строения вещества стало исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (X-rayabsorptionnearedgestructure – XANES) [2]. Применение методов XANES позволило выявить реальные фазы-носители тяжелых металлов в почвах, формирующиеся при их взаимодействии химические связи.

Региональной особенностью наиболее распространенных типов почв в Ростовской области - черноземов обыкновенных является присутствие в них карбонатов по всему почвенному профилю, который представлен в основном кальцитом. Наличие карбонатов в почве обуславливает действие карбонатно-кальциевого равновесия, от состояния которого зависят химический состав почвенного раствора, процессы растворения, миграции, осадкообразование многих микроэлементов, характер ионообменных процессов на границе раздела фаз [3]. Поэтому исследование механизмов сорбции тяжелых металлов этими фазами представляет особый интерес.

Цель настоящей работы – исследовать механизмы сорбции ионов металлов Pb(II) и Zn(II) кальцитом методом рентгеновской спектроскопии поглощения XANES. Объекты исследования: кальцит, насыщенный ионами Zn (II) и кальцит, насыщенный ионами Pb (II). XANES спектры К-края цинка и L3-края свинца образцов минерала получены на спектрометре RigakuR-XASLopper.

Анализ XANES спектров К-края цинка, поглощенного кальцитом, показал, что ионы Zn(II) замещают ионы Ca²⁺ в

октаэдрических позициях, иллюстрируя $1s \rightarrow 4p$ электронный переход, и координируются с карбонат-ионами $(CO_3)^{2-}$ в качестве лигандов с образованием абсорбционных комплексов на поверхности минерального кальцита, прежде всего, в местах дефектов и изломов. Параметры XANES спектров L3-края свинца указывают, что ионы Pb(II) формируют на кальците внутрисферные абсорбционные комплексы с тригонально-пирамидальным кислородным окружением и гидроксильными ионами OH^- в качестве лиганд.

Таким образом, в механизмах сорбции ионов металлов кальцитом ключевую роль играет структура поверхности адсорбента и край поглощения XANES спектра. XANES спектры кальцита свидетельствуют об орбитальных переходах в электронных оболочках ионов металлов, что приводит к изменению свойств иона и определяет строение координационной сферы. Полученные данные в последствии могут использоваться для прогноза эколого-геохимической обстановки и разработки практических приемов ремедиации.

1. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington, DC. 2002. V. 49. P. 341–428.

2. Солдатов А.В. От спектроскопии EXAFS к спектроскопии XANES: новые возможности исследования материи // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 101–104.

3. Минкина Т.М., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Федоров Ю.А. Карбонатно-кальциевое равновесие в системе вода-почва. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета. 2012. – 376 с.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ МОТИВОВ В НЕКОДИРУЮЩЕЙ БЕЛОК ДНК, РАСПОЛОЖЕННЫХ ВНУТРИ И ВОКРУГ ГЕНОВ СПЕЦИФИЧЕСКИ ЭКСПРЕССИРУЮЩИХСЯ В ОТВЕТ НА ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ СТРЕСС

Бутенко А.И., Пономарева Н.С.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Обнаружение мотивов в последовательностях нуклеотидов является одной из важнейших задач современной биологии. Мотивы ДНК (наноструктуры ДНК) могут играть важную роль в функциональной активности клетки (репликации, транскрипции, рекомбинации и т.д.), а также в специфической экспрессии генов.

Целью нашей работы был поиск мотивов в некодирующей белок ДНК, рядом с генами одновременно повышающими свою экспрессию в ответ на окислительный стресс, биоинформатический анализ регуляторных областей генов специфически экспрессирующихся в ответ на окислительный стресс.

Новорожденных крыс *Rattus norvegicus* обрабатывали повышенным давлением кислорода в режиме 0.2 МПа в течение 1 часа, затем из клеток коры головного мозга крыс выделяли РНК и проводили гибридизацию с ДНК чипами (Affymetrix); на которых было размещено 12289 генов. В результате после воздействия кислорода обнаружено достоверное увеличение экспрессии 33 генов, которые обеспечивают 6 ключевых процессов: регуляцию ионной проницаемости биологических мембран, активацию синаптической передачи, модификации межклеточного взаимодействия, внутриклеточного транспорта, окислительного метаболизма и регуляции апоптоза и пролиферации. В качестве контроля использовались 35 генов, уровень экспрессии которых не подвергся изменениям в ответ на окислительный стресс. Для биоинформационного анализа был выбран наиболее актуальный на сегодняшний момент релиз генома *Rattus norvegicus* [<http://genome.ucsc.edu/cgi-bin/hgGateway>]. Для каждого гена из анализируемого и контрольного набора были выбраны участки длиной 1 000 п.о. и 15 000 п.о. Проведено две серии расчётов

(отдельно для последовательностей 1000 п.о. и для последовательностей 15 000 п.о.).

С помощью GLAM2 в последовательностях, расположенных перед точкой старта транскрипции (в области 15000 -7000 п.о.) генов с повышенной экспрессией, найден общий фрагмент, состоящий из большого количества нуклеотидов 'a', «aaaaaaaaaagaaaaaaaaaagaaaaaaaaaaaaaasa» с небольшими полиморфизмами нуклеотидов 'g' и 'c' перед другими генами. Гомологичный мотив встречался и на участке последовательностей длиной 1000 п.о. При этом он отсутствовал на участках перед генами , которые не увеличивали экспрессию в ответ на окислительный стресс. В последовательностях длиной 1000 после маскирования повторов проявился мотив 'tttaaaa'. Интересно отметить что этот мотив был найден и в интронах экспрессирующихся генов, в ответ на окислительный стресс.

Данные, полученные в ходе анализа, лягут в основу дальнейших биологических экспериментов, а также будут учтены при разработке программного комплекса для биоинформационного анализа геномов.

Работа выполнена при поддержке грантов ФЦП МОН РФ госконтракт №14.740.11.0006 и №16.552.11.7024.

БИОИНФОРМАЦИОННЫЙ ПОИСК НОВЫХ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ РЕГУЛЯЦИИ ГЕНОМА

Пономарева Н.С., Рыжков П.А., Адигеев М.Г., Шкурат Т.П.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Для различных организмов отличается общее количество геномной ДНК, также как, и пропорция кодирующей и некодирующей ДНК в геномах. Более 98% генома человека не кодирует белки, включая большинство последовательностей внутри интронов. В последние годы было показано, что на участках некодирующих белок ДНК у плацентарных животных располагается 2.7 миллиона транскриптомных факторов и около миллиона элементов, которые перекрывают потенциальные промоторы и гены-усилители (Lindblad-Toh, K e.a, 2011), при этом авторы полагают, что только 5% содержимого генома вероятно является выполняющих определенные функции, а 3,5 % состоящих из некодирующих элементов, вероятно несут регуляторную роль.

Наше исследование было посвящено биоинформационному поиску новых наноструктур ДНК в некодирующей ДНК, расположенной вокруг паттернов генов значительно изменивших уровень экспрессии в ответ на окислительный стресс, который мы оценивали с помощью ДНК чипов содержащих полногеномный транскриптомный профиль (Shkurat e.a., 2011). Нами была выдвинута гипотеза, что все гены, повысившие экспрессию в ответ на окислительный стресс могут иметь одинаковые мотивы (наноструктуры ДНК) в некодирующей ДНК. Под мотивом распознавания здесь и далее понимается способ описания набора сходных олигонуклеотидов, специфически распознаваемых и связываемых конкретным регуляторным белков. Для поиска мотивов нами была создана интегрированная коллекция баз данных транскрипционных сайтов (ТС) связывания - JASPAR, TRANSFAC, Nocomo ТФ Homo sapiens, Uniprobe ТФ Mus musculus. В качестве базовой модели мотива распознавания сайтов связывания транскрипционных факторов (ССТФ) в работе использовали классический подход позиционно-весовых матриц (МПВ) (Stormo G.D., 2000). Каждому олигонуклеотиду, «мотиву» заданной длины, МПВ конкретного ТФ сопоставляет численную оценку,

выражающее качество (предсказанную аффинность) данного слова как сайта связывания данного ТФ. Основной для построения модели мотива служило множественное безделеционное локальное выравнивание. Для построения МПВ по матрице частот (отсчетов) нуклеотидов использовался подход, описанный в (Lifanov A.P. et al., 2003) с логарифмическими псевдоотсчетами (относительно полного веса последовательностей в выравнивании, в соответствии с (Kulakovskiy I.V. et al., 2010)). Были исследованы два типа регуляторных областей. Промоторные области (длина 1000, 800 п.н. до старта транскрипции (СТ), и 200 п.н. после СТ) и последовательности с захватом потенциальных цис-регуляторных модулей (длина 5000, 4000 п.н. до СТ, 1000 п.н. после СТ). Для выявления таких участков был спланирован и проведен компьютерный анализ генома *Rattus norvegicus*. Данные были взяты из базы UCSC Genome Bioinformatics (<http://genome.ucsc.edu/index.html>). Для исключения ложных мотивов, с помощью сервиса www.repeatmasker.org было проведено маскирование в отобранных последовательностях областей с известными повторяющимися фрагментами ДНК. Биоинформатический анализ регуляторных областей паттернов генов, повысивших экспрессию в ответ на окислительный стресс выявил следующие значимые транскрипционные факторы SOX5, FOXO1, EVI1, FOXO3, DLX2, BARH2, DBX1, SOX13, SOX17, DBX1, HLX.

Таким образом, разработанный нами новый подход для биоинформационного поиска наноструктур регулирующих геном, в ответ на окислительный стресс поможет в дальнейшем выявить молекулярно-генетические основы протекания важнейших для живых организмов процессов – дифференцировки клеток и механизмами их регуляции.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП МОН РФ госконтракт №14.740.11.0006

1. Lindblad-Toh, K. et al. A high-resolution map of human evolutionary constraint using 29 mammals. *Nature*. -2011.- Volume: 478,- P. :476–482
2. Шкурат Т.П., Шестопалов А.В., Гуськов Г.Е., Прокофьев В.Н., Бутенко А.И., Белик Т.В., Бибов М.Ю., Лянгасова О.В., Шкурат

М.А., Машкина Е.В., Манджиева С.С., Бутенко Е.В., Севастьянова И.Н., Рыжков П., Вечканов Е.М. Поиск новых механизмов преадаптации мозга животных к окислительному стрессу, с использованием технологии dna array // Современные проблемы науки и образования. – 2011. – № 5; URL: www.science-education.ru/99-4888

3. Stormo G.D. DNA binding sites: representation and discovery / G.D. Stormo // *Bioinformatics*. - 2000 Jan. - № 16(1). – P. 16-23.
4. Lifanov A.P. Homotypic regulatory clusters in *Drosophila* / A.P. Lifanov, V.J. Makeev, A.G. Nazina, D.A. Papatsenko // *Genome Res*. - 2003 Apr. - № 13(4). – P. 579-588.
5. Kulakovskiy I.V. Deep and wide digging for binding motifs in ChIP-Seq data / I.V. Kulakovskiy, V.A. Boeva, A.V. Favorov, V.J. Makeev // *Bioinformatics*. - 2010 Oct 15. - № 26(20). – P. 2622-2623. Epub 2010 Aug 24.

СПОСОБ ОЦЕНКИ ГЕНОТОКСИЧНОСТИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФИЗИКОХИМИЧЕСКИХ И ЦИТОГЕНЕТИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РАСТЕНИЙ

© *Г.В. Омельченко, Е.И.Шиманская, Е.А. Бураева, А.К. Шерстнев,
В.А. Чохели, А.А.Вьюхина Т.В. Вардуни*

Научно-исследовательский институт биологии Южного
федерального университета, Ростов-на-Дону

Растительные организмы традиционно используют в качестве тест-систем для биологической индикации качества окружающей среды, мониторинга мутагенов в окружающей среде [1, 2, 3].

Перспективным представляется использование для биомониторинга древесно-моховых консорциев. В нашем случае вид – консортообразователь (*Populus deltoides*) использовался для биотестирования в пределах Ростовской области на протяжении более чем десяти лет. Нами был предложен тест для оценки мутагенности факторов среды с использованием меристемы весенних почек тополя [4], а также метод оценки интенсивности перекисного окисления липидов (ПОЛ) в зеленых листьях тополя [5].

В ходе исследования были оценены способности субстрата бриофлоры, произрастающей на реперных деревьях *Populus deltoides*, индуцировать абберации хромосом в корневой меристеме гороха посевного, радионуклидный и химический состав исследуемых образцов мха, прогностическая ценность предлагаемой схемы мониторинга для урбанизированных экосистем.

Результаты оценки позволили выделить наиболее опасные, с точки зрения генотоксичности, районы города, сопоставить показатели, полученные на модельных объектах с показателями, полученными на многолетних тест-объектах. Наибольший уровень аббераций хромосом индуцировал субстрат бриофлоры, произрастающий на реперных деревьях в Ворошиловском, Пролетарском, Октябрьском и Железнодорожном районах города, что коррелирует с данными, полученными на многолетних тест-

объектах. Уровень aberrаций хромосом в Октябрьском районе города превышал контрольные значения в 19 раз, что гораздо больше максимального превышения, показанного на почечной меристеме тополя.

Способность бриофлоры аккумулировать мутагенные факторы среды позволяет не только достоверно оценить экологическое состояние урбанизированных территорий, но и выявить отдельные компоненты, оказывающие мутагенное воздействие на почечную и корневую меристему.

Результаты радионуклидного состава мхов показали, что ^{226}Ra в Советском районе до трех раз превышает фоновые содержания данного радионуклида в почвах. Вероятно, это связано с тем, что в местах отбора образцов бриофлоры расположены две ТЭЦ, работающие на угле. Как известно, среднемировая удельная активность ^{226}Ra летучей золе ТЭЦ, работающей на угле, составляет 240 Бк/кг.

^{232}Th и ^{40}K в образцах мха сопоставим с их содержаниями в почвах и в данном случае сложно оценить пути поступления этих естественных радионуклидов в биологические объекты. Превышение ^{137}Cs (по сравнению с почвами) зафиксировано только в Октябрьском районе. Вероятно, это может быть связано с неравномерным распределением выпадений цезия в различных районах как города Ростова-на-Дону, так и Ростовской области.

Химико-аналитические анализы субстрата бриофлоры показали превышение ПДК (в атмосферном воздухе и почве) по многим показателям. По отдельным районам города Ростова-на-Дону, где был зафиксирован повышенный уровень aberrаций хромосом у реперных объектов, наблюдается превышение концентрации отдельных химических элементов по сравнению с относительным контролем (в качестве относительного контроля использовался субстрат бриофлоры, произрастающей в Советском районе г.Ростова-на-Дону – район НИИ биологии).

На основе полученных данных были выявлены наиболее неблагоприятные из проанализированных точки г.Ростова-на-Дону с точки зрения мутагенной активности недифференцированных факторов окружающей среды.

Использование бриофлоры, связанной с многолетними растениями консортативными связями, позволяет получить

дополнительную информацию о загрязненности района исследований мутагенными факторами в различные сезоны и при разных климатических условиях, наличие коррелятивных связей между показателями, полученными на почечной меристеме многолетних растений и корневой меристеме модельных объектов говорит об объективности предложенного метода и возможности его использования для мониторинговых исследований.

1. Вардуни Т.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук Перестройки хромосом в клетках высших растений как показатель мониторинга мутагенов окружающей среды-1997.154с.
2. Буторина А.К., Калаев В.Н., Вострикова Т.В. Цитогенетическая характеристика семенного потомства некоторых видов древесных растений в условиях антропогенного загрязнения г. Воронежа // Цитология. — 2000. — Т. 42. — № 2. — С. 196 — 201.
3. Багдасарян А.С. Биотестирование почв техногенных зон городских территорий с использованием растительных организмов : Дис. ... канд. биол. наук : 03.00.16 : Ставрополь, 2005 159 с. РГБ ОД, 61:05-3/1360
4. Гуськов Е.П., Шкурят Т.П., Вардуни Т.В. Тополь как объект для мониторинга мутагенов в окружающей среде.- Цитология и генетика. Отдельный выпуск, 1993. С. 52-57.
5. Гуськов Е.П., Вардуни Т.В., Шкурят Т.П., Милютин Н.П., Мирзоян А.В. Свободно-радикальные процессы и уровень аббераций хромосом в листьях древесных растений как тест-система на генотоксичность городской среды.// Экология- 2000.- №4.- С.270-275.

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Бобрышева Н.П., Селютин А.А., Козин А.О.

Санкт-Петербургский государственный университет

Керамические сложные оксиды с двумерной перовскитоподобной $\text{Ln}_{2-x}\text{AxMO}_4$ ($\text{Ln} - \text{La, Eu}$; $\text{A} - \text{Sr, Ba, Ca}$; $\text{M} - \text{Cu, Fe, Mn, Co}$) и трехмерной структурой (перовскиты типа LaMO_3 и Sr_2MSbO_6) хорошо известны благодаря их необычным свойствам (сверхпроводящие, магнорезистивные, ферроэлектрические и т. д.), однако причина появления этих свойств до сих пор обсуждается.

Дополнительные данные для понимания этого вопроса предоставляют результаты магнитного разбавления оксидов. Исследование их твердых растворов в соответствующих диамагнитных матрицах комплексом методов (магнитная восприимчивость, магнитозависимое СВЧ-поглощение, ЯГР и ЭПР-спектроскопия, электронная микроскопия) показало, что существенное влияние на свойства оказывает процесс нанокластерообразования. Впервые гипотеза об образовании нанокластеров выдвинута нами при исследовании купратов. Было обнаружено, что в разбавленных (до 10 мол% меди) растворах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}(\text{Ba})_x\text{Cu}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_4$ сверхпроводящие свойства сохраняются, что возможно в случае присутствия в них устойчивых к разбавлению фрагментов кристаллической решетки – элементарных участков сверхпроводимости. Такие фрагменты должны включать нанокластеры из атомов меди и их ближайшее кристаллографическое окружение. Минимальным является кластер $\text{Cu(II)-O-Cu(III)-O-Cu(II)}$, размер которого отвечает нанобласти (0,78 нм). Присутствие диамагнитных атомов Cu(III) обуславливает повышенную устойчивость кластеров вследствие образования квазичастицы типа экситона.

Экспериментальное подтверждение модели нанокластерообразования получено и при исследовании твердых растворов, содержащих Fe, Mn, Co . Определены варианты состава кластеров, содержащих атомы $3d$ -элементов в различных спиновых и валентных состояниях и проанализировано влияние локальных искажений

кислородных полиэдров на характер межатомных взаимодействий. Установлены оптимальные соотношения между природой заместителя, параметрами различных типов обменных взаимодействий и устойчивостью нанокластеров. Показано, что оптимальная концентрация парамагнетика, при которой происходит локальная перестройка ближайшего окружения и проявляется индивидуальность кластеров, не превышает 2-3 мол%.

Предложена модель строения магнитноразбавленной керамики, основанная на представлении об элементарных фрагментах кристаллической структуры, определяющих физико-химические характеристики керамической системы в целом. Поскольку для исследованных оксидов существует общая тенденция к образованию нанокластеров из гомо- и (или) гетеровалентных атомов 3d-элементов, сделан вывод, что аномальные изменения магнитных характеристик в зависимости от температуры и концентрации растворов определяются электронным строением образующихся нанокластеров и характером их ближайшего окружения.

В докладе обсуждается предположение, что нанокластерообразование, как частный случай спонтанного упорядочения при образовании керамики, является общим процессом для любых твердых веществ. Учет этого процесса создает возможность управления свойствами керамических систем посредством создания в них описанных элементарных структурных фрагментов в пределах зерен керамической системы фиксированного состава. Структурным носителем свойств многокомпонентной керамики может быть не только один атом, но и группа атомов, размер которой находится в нанобласти. Такая группа может состоять из однотипных атомов с различными степенями окисления, атомов одного элемента в низко- и высокоспиновом состоянии или атомов разных элементов, объединенных в один кластер.

Если в нанокерамике свойства определяются малым размером частиц, то в объемной керамике должна наблюдаться связь ее макросвойств со структурными особенностями нанобластей внутри образующих ее зерен. Вероятно, нужно расширить представления об элементарных носителях свойств вещества, взаимодействия между которыми формируют основные физико-химические характеристики твердого тела. Исследование процессов нанокластерообразования представляется авторам перспективным направлением нанохимии.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ НАНОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Дибров Г.А., Василевский В.П., Новицкий Э.Г., Волков В.В
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Нанопористые полимерные материалы (НПМ), обладают рекордно высокими коэффициентами проницаемости, как по газам, так и по жидкостям. Наилучшим способом реализации разделительных свойств таких материалов является создание композиционной мембраны, состоящей из тонкого селективного слоя на основе НПМ, обеспечивающего разделение, и пористой подложки, придающей прочность всей мембранной конструкции.

В случае использования НПМ необходимо применять мембраны микрофильтрационного уровня с высокой проницаемостью, поверхностной пористостью и, желательнo, максимально узким распределением пор по размерам, которые не будут создавать сопротивление массопереносу. В данной работе микрофильтрационные мембраны прошли предварительную обработку с целью устранения пор наибольшего размера, которые препятствуют полному и равномерному покрытию поверхности подложки, и приводят к образованию дефектов.

Распределение пор по размерам для пористых подложек было определено методом газо-жидкостной капиллярной порометрии (точки пузырька). Подложка из фторопласта Ф-42Л (МФФК-1) была обработана холодным вальцеванием (рис.1), подложка из полипропилена – нанесением промежуточного слоя НПМ.

Предложенные методы предварительной обработки подложек на основе микрофильтрационных мембран приводят к одному и тому же результату: отсечение крупноразмерных пор и возможность получения бездефектных композиционных мембран.

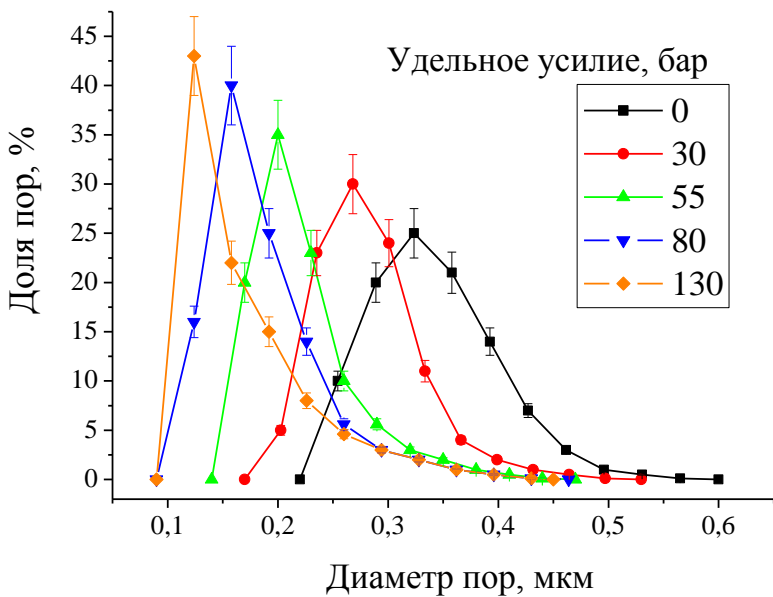


Рис. 1. Распределение пор по размерам для МФФК-1, обработанной холодным вальцеванием с разным удельным усилием. 0 означает необработанную подложку.

Работа проводилась при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-08-31457 мол_а.

ПИЛОТНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕМБРАННЫЙ РЕАКТОР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛЫХ ВОЛОКОН С НАНЕСЕННЫМ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПАЛЛАДИЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Петрова И.В., Василевский В.П., Лебедева В.И., Волков В.В
Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН

Снижение содержания растворенного кислорода (РК) в воде является важной стадией подготовки технологических вод для многих широко масштабных производств. Несмотря на то, что содержание РК в воде сравнительно мало (при нормальных условиях порядка 8 мг/л), в микроэлектронике, энергетике и пищевой промышленности выставляются жесткие требования по снижению его концентрации до уровня нескольких мкг/л и ниже. В энергетике для снижения коррозии и отложения накипи с целью повышения срока службы тепловых сетей и оборудования на 10 и более лет содержание РК в воде должно быть на уровне 5-10 мкг/л.

В Институте нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН (ИНХС РАН) совместно с Голландской организацией прикладных научных исследований (TNO) был разработан и запатентован способ нанесения нанокристаллического палладия на внешнюю поверхность гидрофобных полипропиленовых пористых полволоконных мембран.

Принцип очистки воды от растворенного кислорода с использованием Pd-содержащих каталитических мембран заключается в следующем (рис.1). Вода, содержащая растворенный кислород, омывает гидрофобную Pd-содержащую полволоконную мембрану с внешней стороны, в то время как водород подается внутрь полого волокна и через поры мембраны поступает к Pd-содержащей поверхности. За счет каталитической активации водорода, адсорбированного на поверхности палладия, протекает гетерогенно-каталитическая реакция восстановления растворенного в воде кислорода с образованием воды.

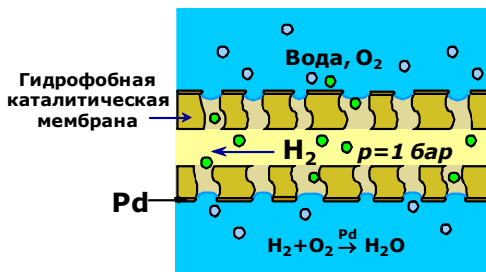


Рис.1. Принцип очистки воды от растворенного кислорода с использованием созданных Pd-содержащих каталитических мембран.

Важным достоинством данного подхода является возможность реализации одностадийного процесса удаления из воды растворенного кислорода при комнатной температуре без стадии барботажа водорода в воду.

Целью данной работы являлось исследование оптимальных параметров процесса глубокой очистки воды от растворенного кислорода в пилотном каталитическом мембранном реакторе на основе палладий-содержащих полипропиленовых пористых полволоконных мембран.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК № 16.740.11.0219).

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИРУЮЩЕГО НАНОПОРОШКА НА ОСНОВЕ CeO_2

Лебедева М.И., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н.

Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС»

Полирит является эффективным порошком для полирования оптического и зеркального стекла, кристаллов и керамики, элементов электронной техники, ювелирных и отделочных камней. Он представляет собой мелкодисперсный порошок коричневого цвета, в котором основным компонентом является CeO_2 .

Главной проблемой производителей полирующих нанопорошков на основе оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) является нестабильность их эксплуатационных свойств. Несмотря на то, что полирующие порошки получены по одной и той же технологической схеме, некоторые из них проявляют дефекты, не совместимые с использованием для получения оптической продукции. На данный момент нет однозначного ответа на вопрос о том, какие факторы формируют высокую полирующую способность материалов.

В работе исследован твёрдый раствор оксидов РЗЭ, имеющий следующий исходный (природный) состав: CeO_2 – 50 %, $\text{LaO}_{1,5}$ – 25 %, $\text{NbO}_{1,5}$ – 12 %, $\text{PrO}_{1,5}$ – 6 %, остальное – оксиды Sm, Eu, Gd. При получении различных партий образцов варьировались такие факторы, как процент осадителя, время выдержки в маточном растворе, содержание фтора.

Целью данной работы было исследование и сравнение размеров структурных составляющих и морфологии нанопорошков, полученных при разных условиях. Экспериментальные данные получены с использованием электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

В ходе работы были проанализированы микрофотографии нанопорошков, рассчитаны параметры кристаллической решетки, средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) по двум принципиально разным методикам (Селякова-Шерера и Селиванова-Смыслова) и построены графики распределения ОКР по размерам. Проведен анализ полученных результатов.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКА РЕНИЯ

Костылев А.И.¹, Дзидзигури Э.Л.¹, Сидорова Е.Н.¹

¹ФГУП «НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»»,

Санкт-Петербург

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Эксперименты показали, что применение высокочистых нанодисперсных порошков рения позволяет получить детали двигателей повышения качества: диски турбин, диски компрессоров, лопатки, кольца, валы. С использованием нанодисперсных порошков рения осуществлено изготовление изделий сложной формы методом холодного изостатического прессования, что обеспечило получение деталей с плотностью 96 – 98% от теоретической.

Характеристики нанопорошков во многом определяются способом и условиями их получения. Наиболее важным свойством для потребителей является дисперсность: средний размер частиц и ОКР, распределение частиц и ОКР по размерам, а также морфология.

В связи с этим, целью данной работы стало исследование влияния условий получения на дисперсность и нанопорошков рения. Наноматериал был получен методом газофазного восстановления водородом оксида металла по технологии химического осаждения из газовой фазы (CVD) при различных температурах.

Характеристики дисперсности были исследованы методами растровой электронной микроскопии, по результатам которой были определены средний размер отдельных частиц и агломератов. Методами рентгеновской дифрактометрии исследованы фазовый качественный и количественный составы и структура полученных наноматериалов. Также по данным рентгеноструктурного анализа проведен расчет среднего размера ОКР по формуле Селякова-Шеррера и распределения частиц по размерам по методике Селиванова-Смыслова.

КИНЕТИКА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ МАТРИЦЫ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МЕТИЛСИЛАНА

Ларионов Н.В.², Дзидзигури Э.Л.¹, Лахин А.В.²

¹НИТУ МИСиС

²ОАО «Композит», г. Королев Московской области

С повышением уровня температур, механических нагрузок и окислительных воздействий, испытываемых изделиями ракетно-космической техники, появилась необходимость обеспечить еще большую окислительную стойкость используемых материалов, что заставляет применять композиционные материалы на основе карбида кремния и наряду с этим добиваться повышенной плотности и более высоких физико-механических характеристик композиционных материалов. Процессы осаждения карбида кремния рассматривались многими исследователями при разных параметрах. Однако газофазное осаждение карбида кремния до сих пор мало изучено в аспекте получения композиционных материалов.

В данной работе экспериментально изучали насыщение пористых подложек из углерод-углеродного композиционного материала карбидом кремния методом химического осаждения его из газовой фазы метилсилана (CH_3SiH_3) с получением углерод-керамического композиционного материала с матрицей карбида кремния. Показаны зависимости влияния времени процесса на массовое содержание карбида кремния и плотность материала. Сделаны выводы по временной оптимизации процесса осаждения.

Исследование процесса проводили на установке газофазного осаждения в стальном проточном реакторе при различных параметрах. В качестве исследуемого материала были использованы специально изготовленные пористые образцы углерод-углеродных композиционных материалов как одни из наиболее перспективных применяемых в изделиях ракетно-космической отрасли. Массовое содержание карбида кремния определяли как отношение привеса образца к его исходной массе. Скорость процесса определяли как отношение изменения плотности к начальной во времени.

В результате был получен углерод-керамический композиционный материал с матрицей карбида кремния. Дальнейшее его исследование при помощи электронной микроскопии подтвердило наличие наноструктуры. В качестве преимуществ подхода можно отметить наглядность методики, малый разброс полученных результатов и возможность их экстраполяции.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ C-Co-Gd

Ларионова И.И.¹, Дзидзигури Э.Л.², Багдасарова К.А.³

¹Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского,

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Область применения металл-углеродных нанокomпозитов весьма разнообразна. В зависимости от угла ориентации графитовой плоскости, углеродные нанокomпозиты могут либо обладать металлической проводимостью, либо иметь полупроводниковые свойства. Изучение структуры металл-углеродных нанокomпозитов позволит получить информацию об оптимальных условиях получения и свойствах материала. В связи с этим целью работы является изучение структуры металл-углеродных нанокomпозитов системы C-Co-Gd.

Металл-углеродные композиты получены методом ИК-пиролиза прекурсоров при температурах 400-1000°C. Прекурсорами служили растворы полиакрилонитрила (ПАН) с солями металлов CoCl_2 - GdCl_3 или $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{OO})_2$ - $\text{Gd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{OO})_3$, полученные совместным растворением в диметилформамиде. Концентрация кобальта и гадолиния в пересчёте на металл в исходном растворе составляла 20 и 10 масс.%, соответственно.

Синтезированные материалы исследованы методами рентгеноструктурного и электроннографического анализа.

Установлено, что структура и фазовый состав композитов зависят не только от условий получения, но и от механизма взаимодействия соединений металлов с ПАН. Электронографический анализ показывает результаты по фазовому составу, схожие с данными рентгенофазового анализа.

Получены зависимости морфологии, дисперсности частиц, распределения областей когерентного рассеяния по размерам, периода решетки от условий получения композитов системы C-Co-Gd.

Научное издание

ФИЗИКОХИМИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) СИСТЕМ

Материалы
X Всероссийской конференции и
Российской молодежной научной школы

*25-29 сентября 2012 г.
Анапа*

Подписано в печать 19.09.2012.
Формат 60 × 841/16. Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 8,02. Уч.-изд. л. 5,6.
Тираж 100 экз. Заказ № 2500.

Издательство Южного федерального университета.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1. Тел. 247-80-51.

Отпечатано в типографии ЮФУ.
344090, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 200/1. Тел. 247-80-51.