

# **УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ, НАНОСТРУКТУРЫ, МАТЕРИАЛЫ**

## **VI СТАВЕРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ**

Труды Всероссийской научно-технической конференции  
с международным участием, посвященной 30-летию открытия  
наноалмазов

Бийск – НАУКОГРАД  
Горный Алтай, п. Усть-Сема

9-12 сентября 2012 года

Красноярск  
СФУ  
2012

УДК 539. 21(06)+621.762(042.3)

У 35

**Редакционная коллегия:**

А.И. Лямкин, д-р физ.-мат. наук,  
профессор (отв. ред.);  
В.Е. Редькин, канд. техн. наук,  
профессор (отв. ред.);  
Г.А. Чиганова, д-р техн. наук, доцент

У 35 **Ультрадисперсные** порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. VI Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием. 9–12 сентября 2012 года, Бийск / под ред. А.И. Лямкина и В.Е. Редькина. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. – С. 322.

ISBN 978-5-7638-2633-3

Представлены результаты научно-исследовательских и опытно-технологических работ в области получения, исследования и применения ультрадисперсных порошков, наноструктур и тонких пленок в перспективных материалах машиностроения, радиоэлектроники, микротехники, в биологии, медицине, строительных материалах и нанотехнологиях. Часть докладов является логическим продолжением исследований, результаты которых опубликованы в трудах конференций, проведенных в 1996, 1999, 2003, 2006 и 2009 гг., посвященных памяти профессора А.М. Ставера.

Предназначены специалистам, инженерам, научным работникам, аспирантам, магистрантам, студентам старших курсов, занимающимся созданием, исследованием и внедрением новых перспективных материалов и нанотехнологий.

У 35 Ultrafine powders, nano-structures and substances: production, properties and applications. VI Staver's Readings: Research and Engineering Conference with international participation. 2012 September 9-12, Biysk / Edited by A.I. Lyamkin and V.E. Redkin – Krasnoyarsk, SibFU, 2012. 322 p.

ISBN 978-5-7638-2633-3

The results of research and engineering-technological work are presented in the field of production, investigation and applications of ultrafine powders, nanostructures and thin films in perspective materials of mechanical engineering, radio electronics, micro engineering and nanotechnologies and biology. The most part of reports is logically connected with and continue the investigations published in the Proceedings of the conferences which took place in 1996, 1999, 2003, 2009 and devoted to the memory of professor A.M.Staver.

The Proceedings are intended for experts, engineers, scientists, post-graduate students, master students, students of the senior courses dealing with production, research and application of new perspective materials and nanotechnologies.

УДК 539.21(06)+621.762(042.3)

© СФУ, 2012

Коллектив авторов, 2012

Компьютерная верстка: А.Ю. Бабушкин

Подписано в печать 15.08.2012. Формат 60x84/8. Бумага тип. Печать плоская

Усл. печ. л. 40,25. Заказ 8762

Отпечатано Полиграфическим центром Библиотечно-издательского комплекса СФУ

ISBN 978-5-7638-2633-3

## **О Р Г А Н И З А Т О Р Ы   К О Н Ф Е Р Е Н Ц И И**

Сибирский федеральный университет  
Красноярский научный центр СО РАН  
Ассоциация «Алтайнано»  
Администрация г. Бийска-НАУКОГРАДА  
ОАО ФНПЦ «Алтай»  
ИПХЭТ СО РАН  
АлтГТУ

## **П О Д Д Е Р Ж И В А Ю Щ И Е   О Р Г А Н И З А Ц И И**

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. АКАД. Л. В. КИРЕНСКОГО СО РАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ СО РАН

ИНСТИТУТ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СО РАН

ИНСТИТУТ БИОФИЗИКИ СО РАН

КРАСНОЯРСКОЕ РЕГИОНАЛЬНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

КРАСНОЯРСКОЕ РЕГИОНАЛЬНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ АССОЦИАЦИИ ИНЖЕНЕРНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

КРАСНОЯРСКОЕ РЕГИОНАЛЬНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ  
АКАДЕМИИ

## **О Р Г К О М И Т Е Т**

Ваганов Е.А. (сопредседатель), Верховец С.В., Жарков А.С. (сопредседатель), Ильин А.П., Коршунов Л.А., Леонов Г.В., Нонко Н.М. (сопредседатель), Крыжановский С.С., Лямкин А.И. (зам. пред.), Петров Е.А. (зам. пред.), Редькин В.Е., Сакович Г.В. (сопредседатель), Сысолятин С.В., Титов В.М., Хомутов О.И., Чиганова Г.А., Шабанов В.Ф. (сопредседатель).

## **П Р О Г Р А М М Н Ы Й   К О М И Т Е Т**

Барышев Р.А., Безносюк С.А., Беляев В.Н., Верещагин А.Л., Вчерашний П.М., Козырев Н.В., Крахмалев В.А., Ладыгин Ю.И., Мейлах А.Г., Овсянникова Л.Ю., Патрин Г.С., Полубояров В.А., Сергоманова Г.М., Хмелев В.Н.



### ***УВАЖАЕМЫЕ ГОСТИ И УЧАСТНИКИ***

**Всероссийской научно-технической конференции с Международным участием  
«Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VI Ставеровские чтения),  
посвященной 30-летию открытия детонационных наноалмазов.**

Бийск – второй по величине город Алтайского края и самый крупный наукоград России. Город с богатой историей, настоящим сибирским характером и своей особой миссией. Получив статус наукограда, город официально был признан локомотивом инновационного развития края, центром наукоемкой промышленности региона и лидером по объемам выполненных научных исследований и разработок. Векторами опережающего развития наукоемкого производства в городе Бийске являются оборонное направление, биотехнология и наноиндустрия.

Наноиндустрия становится одним из мощнейших инструментов интеграции научно-технологического комплекса России в международный рынок высоких технологий, надежно обеспечивая конкурентоспособность отечественной наукоёмкой продукции, повышение качества и уровня жизни населения. Очевидно, что для использования нанотехнологий должны быть не только сформированы общие цели, но и установлены конкретные шаги по реализации практических задач, а также определены индикаторы, позволяющие контролировать их достижения. При этом для решения различных технических проблем очень часто приходится выбирать между имеющимися знаниями и новыми подходами. Не обязательно все изобретать самому. Важно уметь пользоваться предыдущими достижениями. Проведение конференции как раз служит этому и предоставляет участникам возможность для плодотворного обсуждения важных научных проблем, способствует внедрению новых технологий в массовое производство.

Желаю всем участникам и гостям конференции успешной и плодотворной работы!

Глава администрации города Бийска наукограда РФ

Н.М. Нонко



В сентябре этого года А.М. Ставеру - бывшему ректору Красноярского государственного технического университета, вошедшего в состав Сибирского федерального университета, исполнилось бы 75 лет. Он оставил яркий след в истории вуза и вузовской науке. Ставеровские чтения стали традиционным мероприятием, на которое собираются умудренные опытом ученые, активные аспиранты и продвинутые студенты. Происходит обмен мнениями, закладываются партнерские отношения, которые приведут к новым проектам и инновациям, тем более в такой динамично развивающейся отрасли, как наноматериалы и нанотехнологии. Впервые конференция проходит вне Красноярска. Примечательно, что она остается в Сибирском регионе. Надо изменить представление о Сибири как только о природной кладовой. Российское могущество должно прирастать и сибирским интеллектом. Образование в союзе с наукой способно разительно преобразовать нашу жизнь.

Желаю участникам Всероссийской научно-технической конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VI Ставеровские чтения) творческих успехов и новых открытий на благо России.

Ректор СФУ,  
академик РАН  
Е.А. Ваганов



Российская академия наук. Сибирское отделение  
Красноярский научный центр

За последние годы наноматериалы и нанотехнологии сделали огромные шаги в своем развитии и из научных фантазий превратились в отрасль, определяющую будущее экономическое развитие человечества в целом, и России в том числе.

Такие успехи были бы невозможны без глубоких фундаментальных исследований, проведенных в прошлом веке. Профессор А.М. Ставер в Красноярском научном центре на протяжении почти 15 лет активно занимался вопросами синтеза, исследованием свойств и областей применения синтетических детонационных наноалмазов. Было сделано много важных работ, определяющих современное развитие науки о наноматериалах. Подтверждение тому - данная уже шестая по счету конференция. Приметой времени служит появление в вузах и научных учреждениях талантливой молодежи, интересующейся нанопроблемами. В этом залог наших дальнейших успехов.

Председатель КНЦ СО РАН,  
академик РАН  
В.Ф. Шабанов



Уважаемые коллеги!

Все больше возрастает интерес исследователей всего мира к нанотехнологиям и к наноалмазам в частности. Наноалмазы – это продукт для высоких технологий, позволяющий существенно улучшить характеристики традиционных материалов и создать новые с уникальными свойствами, находящие широкое применение: от космических технологий до медицины. Со времени открытия наноалмазов прошло уже более 30 лет, в 1985 г. впервые в мире в НПО «Алтай» (г. Бийск) российскими учеными было создано промышленное производство наноалмазов. До сих пор любые работы по исследованию, модифицированию, нахождению новых областей применения наноалмазов являются актуальными, поскольку открывают пути использования данного продукта.

Статьи докладов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VI Ставеровских чтений), собранные в этом сборнике, посвящены теоретическим и экспериментальным исследованиям по получению и изучению свойств ультрадисперсных порошков, материалов и наноструктур, их применению.

Уверен, что представленные работы заинтересуют как ученых-исследователей, так и специалистов, стремящихся к получению практического результата от внедрения передовых разработок в области наноматериалов.

Научный руководитель ИПХЭТ СО РАН,  
академик РАН  
Г. В. Сакович



Уважаемые коллеги!

Приветствую участников Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «VI Ставеровские чтения». В этом году конференция, проходящая на Алтайской земле, приурочена к 30-летию начала работ по созданию технологии и производства наноалмазов в городе-наукограде Бийске.

За 30-летний период работы в области нанотехнологий коллективом ученых ОАО «ФНПЦ «Алтай» впервые в мире разработана и внедрена на более чем 250 предприятиях технология хром-алмазных (кластерных) покрытий, разработаны присадки с детонационными алмазоуглеродными продуктами (алмазной шихты) на основе масел: «Деста-С», «Деста-М», на основе пластичных смазок «Дестапласт», эффективно влияющие на процесс трения. Эти материалы также впервые

были созданы именно на нашем предприятии. Исследованы и другие области применения наноалмазов: создание резинотехнических и полимерных изделий, наполненных наночастицами; полировальных составов и др. За годы работы получено более 50 авторских свидетельств СССР, патентов России, Республики Беларусь, Канады, США, Японии, Евросоюза. В настоящее время на предприятии активно проводятся исследования в области создания новых и совершенствования существующих технологий производства и применения наноалмазов: новые смазочные композиции; металл-алмазные покрытия; полимерные и биофармацевтические материалы и др. Показателем эффективности применения наноалмазов и их соответствующего качества являются регулярные поставки на протяжении более 10 последних лет в такие страны как США, Япония, Южная Корея, Таиланд и др.,

Несомненно, что у технологий производства и применения наноалмазов большие перспективы.

Желаю всем участникам конференции благополучия, творческих успехов и достижений в важном для развития нашей страны и экономике деле.

Генеральный директор  
Генеральный конструктор  
чл.-корр. РАН, профессор, д.т.н.  
А.С. Жарков





Уважаемые коллеги!

Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» успешно достигает своей главной цели – способствует деловому сотрудничеству ученых, промышленников и инвесторов. Такое взаимодействие направлено на получение принципиально новых видов продукции, улучшение качества жизни людей путем практического использования нанотехнологий.

Развитие нанотехнологий сегодня является приоритетной задачей России. Несомненно, они играют мощную роль в динамике научно-технического прогресса в любой области знаний. Нанотехнологии – один из наиболее перспективных направлений науки, технологий и промышленности, которые способствуют формированию «новой экономики» и повышению ее конкурентоспособности. Поэтому развитие в России и отдельных регионах nanoиндустрии – ключевая задача государственной инновационной политики.

В Алтайском крае на предприятиях научно-производственного комплекса проводятся научные исследования и разработки в области радиотехники, электроники, энергосберегающей техники, машиностроительного и пищевого оборудования, медицинской аппаратуры, лекарственных препаратов. Очень важно, чтобы нанотехнологии вышли за рамки исследовательской теории и начали активно реализовываться на практике.

Алтайскому государственному техническому университету им. И.И. Ползунова есть что показать и предложить бизнес-партнерам: наши исследования и разработки ученых. В АлтГТУ разработан принципиально новый подход к образовательным программам переподготовки кадров для nanoиндустрии. В нашем вузе созданы и успешно функционируют научно-инновационные центры, которые осуществляют организационно-техническое сопровождение научно-исследовательской, опытно-конструкторской и научно-инновационной деятельности университета. При организации и проведении научных исследований приоритетом является их высокая научная и практическая значимость, инновационная направленность, наиболее полное использование полученных результатов в учебном процессе и широкое привлечение студентов к исследовательской деятельности.

Стремление к знаниям и внедрения новых технологий должны сделать свое дело. За нанотехнологиями – большое будущее! Убежден, что конференция объединила людей, которые болеют не только за развитие nanoиндустрии, но и за будущее нашего государства.

Большое значение имеет и то, что к нам приезжают наши коллеги из стратегических вузов-партнеров и научных центров, с которым мы сотрудничаем много лет. Это возможность обмена научными результатами и получения новых задач на будущее.

Желаю нам всем новых грамотных решений, прорыва в области нанотехнологий и воплощение их в реальный товарный продукт.

Ректор, профессор, д.т.н.  
О.И. Хомутов



Дорогие коллеги!

Сожалею, что не могу принять участие в Вашей интересной конференции, посвященной одному из 4-х открытий синтеза детонационных наноалмазов в 1982 году. Мне посчастливилось короткое время работать и общаться с А.М. Ставером, талантливым учёным и прекрасным человеком. Я рад, что конференция называется "Ставеровские чтения". НПО "АЛТАЙ" первым создало промышленное производство наноалмазов и исследовало многие его применения. Надеюсь, что ученым НАУКОГРАДА г. Бийска удастся возродить крупнотоннажное производство, тем более, что в XXI веке интерес к наноалмазам вырос, во многих научных центрах мира ведутся исследования по модификации свойств наноалмазов и их применению. Давно пора россиянам активно включаться в эту работу, а талантов и идей нам не занимать.

Желаю конференции успешной работы.

Профессор, д.т.н.  
В.В. Даниленко



УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ, ГОСТИ И  
ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ!

Примите искренние поздравления от Ассоциации «Межрегиональный центр наноиндустрии «АЛТАЙНАНО» в связи с открытием Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VI Ставеровские чтения), посвященной 30-летию открытия наноалмазов!

**Ассоциация «Алтайнано»** создана в 2007 году и объединяет ведущие предприятия и ВУЗы Алтайского края. К основным компетенциям «Алтайнано» можно отнести:

**Технологии детонационного синтеза и применения наноуглерода и наноалмазов.** Промышленное производство, освоенное в 1985 году, позволило найти и разработать технологии их рационального использования в различных областях науки:

присадки к моторным и промышленным маслам, пластичным смазкам (DESTA);  
полирующие составы наноалмазов (пасты, суспензии, золи) марки «БИКА»;  
гальванические и химические технологии защитных металл - алмазных покрытий на основе Ni, Cr, Au, Cu значительно повышающих ресурс службы изделий;  
наноструктуры полимер и металл - алмазные композиты с высокими прочностными и износостойкими характеристиками;  
эффективные адсорбенты, носители катализаторов и транспортёры биофармпрепаратов, основа препарата для выделения ДНК (набор Diamond DNA).

**Ультразвук** и созданные универсальные и специализированные аппараты позволяют: синтезировать новые наноматериалы из химических растворов и в квитирующих средах; осаждать в газовых средах; сушить без агломерации и нагрева; напылять тонким слоем; очищать и активировать поверхности.

**Спецхимия.** Синтез ВВ, окислителей, горючих и активных полимеров в ультрадисперсном состоянии; взрывные технологии для распыления и генерации субмикронного аэрозоля; измерительные комплексы и оптическая диагностика аэрозольных нанодисперсных сред; оптические методы и полупроводниковые мультисенсорные системы обнаружения паров ВВ.

**Проектирование и изготовление:** ротационно-пульсационных установок для фильтрации, диспергирования, смешения, сушки материалов в тонком слое; оборудования для автоматических систем пожаротушения, охранно-пожарной сигнализации и обеспечения жизнедеятельности и безопасности.

**Самосборка и самоорганизация наносистем нового поколения.** Компьютерное моделирование и исследование сценариев самосборки и самоорганизации наносистем: аккумуляторов водорода; катализаторов переходных металлов; электронных и спин-тронных

интерфейсов металл-полупроводник; мультиструктурных и полиаморфных материалов и покрытий; магнитных частиц.

Выставочные композиции «Алтайнано» отмечены дипломами Нанофорумов (2008-2011) и вручением 1-й Международной премии «**RUSNANOPRIZE -2011**» в области наноматериалов в 2011 г.» академику РАН, д.т.н. **Геннадию Викторовичу Саковичу** – и ОАО «ФНПЦ «Алтай» в лице генерального директора, д.т.н., член-корреспондента РАН **Александра Сергеевича Жаркова**.



Высокие инновационные технологии являются сегодня главным фактором конкурентоспособности и условием обеспечения устойчивости экономики страны.

Для качественного рынка в инновационном развитии необходим постоянный обмен опытом, обсуждение инициатив и предложений между органами государственной власти, компаниями, научными и образовательными учреждениями.

Уверен, что участие в конференции послужит укреплению связи производства и науки, улучшению взаимодействия высокотехнологичных компаний с институтами развития экономики на региональном и федеральном уровнях, более активному привлечению инвестиций в развитие науки и производства. **Ассоциация «Алтайнано» готова к сотрудничеству.**

Исполнительный директор  
профессор, д.т.н.  
Е.А.Петров

**Раздел 1.**  
**ФИЗИКО-ХИМИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ**  
**(НАНО-) ПОРОШКОВ И СИСТЕМ**

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТАТБ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ

Е.А. Петров<sup>1</sup>, К.С. Барабошкин<sup>1</sup>, Н.В. Бычин<sup>1</sup>, Б.В. Ларионов<sup>2</sup>, И.В. Байрамян<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральный научно-производственный центр «Алтай»,

659300, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: post@frpc.secna.ru

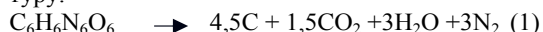
<sup>2</sup>ФКП «Бийский олеумный завод», 653315, г. Бийск, пром. зона, e-mail: root@boz.biysk.ru

<sup>3</sup>БТИ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, e-mail: info@bti.secna.ru

Искусственные алмазы во всем мире относятся к стратегическим материалам, так как играют важную роль в развитии промышленной индустрии. Поэтому практически во всех промышленно развитых странах ведется поиск методов получения искусственных алмазов. Принципиально новые возможности для реализации прогрессивных технологий появились в связи с приоритетной разработкой российских ученых детонационного синтеза алмазов. Синтез осуществляется при детонации взрывчатых веществ в взрывной камере из углерода, входящего в молекулу взрывчатого вещества. При этом образуется наноалмаз (НА) со средним размером частиц 4÷6 нм [1]. В настоящее время в ОАО ФНПЦ «Алтай» создано промышленное производство НА, найдены области их применения в различных областях народного хозяйства [2,3]. В качестве взрывчатого вещества для детонационного синтеза НА применяется сплав тротила и гексогена в соотношении 60/40. В тоже время ведутся постоянные исследования по поиску новых более эффективных взрывчатых веществ, обеспечивающих высокий массовый выход и образование алмазных частиц в широком диапазоне по размерам.

В данной работе оценивались массовый выход и размер частиц НА, получаемых при детонации взрывчатого вещества триамино-тринитробензол (ТАТБ) производства ФКП «Бийский олеумный завод».

При детонационном разложении ТАТБ при плотности заряда 1,826 г/см<sup>3</sup> реализуется расчетное давление 225 кбар. Разложение молекул протекает по реакции (1), при этом выделяется 4,5 моля свободного углерода, а молекула имеет ароматическую структуру.



Таким образом, по термодинамическим и кинетическим свойствам ТАТБ превосходит ТГ - 60/40.

Эксперименты проводились во взрывной камере  $V=0,175 \text{ м}^3$  (рисунок 1) в среде азота, при давлении 9 атм.

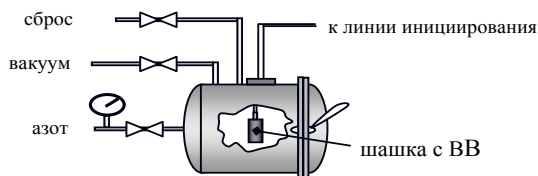


Рисунок 1 – Взрывная камера

В исследованиях использовались два образца массой 100 грамм, диаметром 40 мм, в виде прессованной шашки (образец 1) и насыпного заряда (образец 2). Достигнутая плотность образца 1 составила 1,83 г/см<sup>3</sup>. Насыпной заряд подрывался в бумажном

стакане с плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>. Иницирование осуществлялось от дополнительной шашки гексогена массой 10 грамм и электродетонатора ЭД-8.

Собранные продукты взрыва анализировались на массовый выход, состав, стойкость при нагревании и удельную площадь поверхности ( $S_{уд}$ ).

Обогащение НА проводилось химическим методом с применением концентрированных серной и хлорной кислот при температуре 160-200°С.

Удельная площадь поверхности продуктов синтеза определялась адсорбционным методом с применением азота. Измерения изотерм адсорбции – десорбции азота проводились на автоматической вакуумной объемной установке "ASAP 2000" при 77,5 К (образцы предварительно тренировали в вакууме при 493К до полного прекращения газовой выделенной). Суммарную удельную поверхность определяли методом БЭТ. Распределение объемов пор по размерам рассчитывали по адсорбционной и десорбционной ветвям изотерм по диалоговой системе программ "Интерпретатор адсорбции E1".

Температуры начала и максимума ( $T_{max}$ ) конденсированных продуктов взрыва (КПВ) и НА – определялись термогравиметрическим методом на установке DTG-60.

Твердые примеси определялись по разнице навесок до и после прокаливания при 1000°С.

НФУ и адсорбируемые газы определялись по аналитическому методу действующему на ФНПЦ «Алтай». Результаты анализа сведены в таблицу 1.

Результаты исследований показали, что выход КПВ для образца 1 (прессованный) и содержание НФУ выше, чем для образца 2 (насыпного). По результатам анализа выход НА для прессованного образца должен составить ~ 13% от массы ВВ, а для насыпного ~ 5,5%. Эти результаты согласуются с термодинамическими параметрами процесса и с результатами термогравиметрического анализа (рис. 2). Результаты по удельной поверхности свидетельствуют о том, что в образце 2 средние размеры частиц больше, чем для образца 1.

Таблица 1 - Результаты по массовому выходу, составу и свойствам КПВ

ТАТБ	$\rho_{ВВ}$ , г/см <sup>3</sup>	КПВ, %	Состав КПВ, %				$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г
			НФУ	H <sub>2</sub> O	0,92	твердые примеси		
Обр. 1	1,83	34,09	46,5	7,8	0,28	3,7	344,5 ± 1,4	0,92
Обр. 2	1,05	23,46	63,1	9,1	3,04	1,3	70,3 ± 0,01	0,28

Выход и свойства НА после обогащения приведены в таблице 2.

После обогащения выход НА оказался существенно ниже, чем ожидалось по предварительному анализу. Имеются отличия по  $S_{уд}$  для исследуемых образцов по сравнению с НА полученного из ТГ-60/40 (280 – 310 м<sup>2</sup>/г).

Таблица 2- Выход и свойства НА

ТАТБ	НА, %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$T_{max}$ , °C
образец 1	2,08	532,8±0,8	1,21	532
образец 2	0,14	235,0±0,8	0,84	572

По нашему мнению, это можно объяснить тем, что ТАТБ имеет больший критический диаметр, чем ТГ-60/40, и в заряде массой 100 грамм не реализуются расчетные давления в детонационной волне. При этом в неравновесных условиях синтеза образуются углеродные структуры химически более устойчивые, чем НФУ (анализ) и менее устойчивые, чем выделенные продукты после обогащения. Об этом свидетельствуют наличие дополнительных «полок» на кривых потери массы (рис. 2) и высокие  $T_{max}$  (рис. 3, табл. 2) для образцов НА (450 – 480 °C для НА из ТГ).

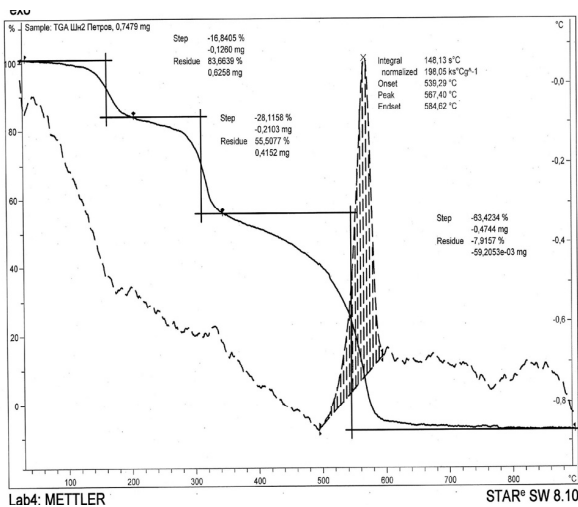
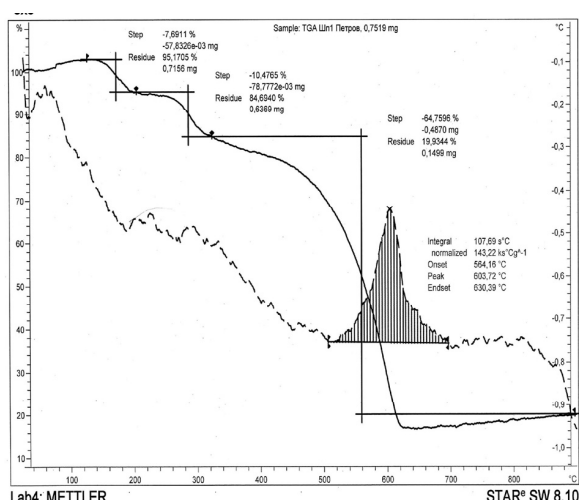


Рисунок 2 Термогравиметрия образцов КПВ №1 (а) и № 2 (б)

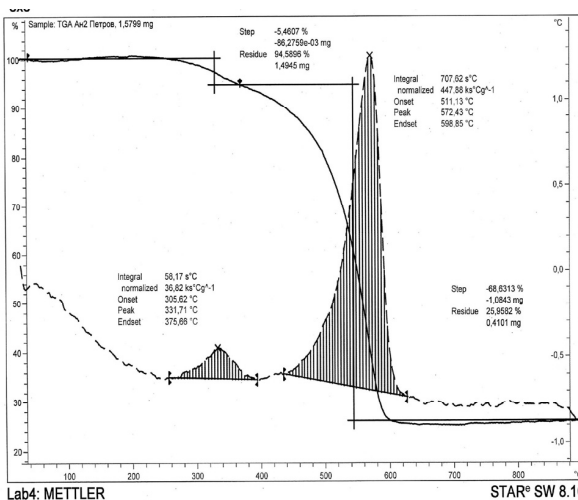
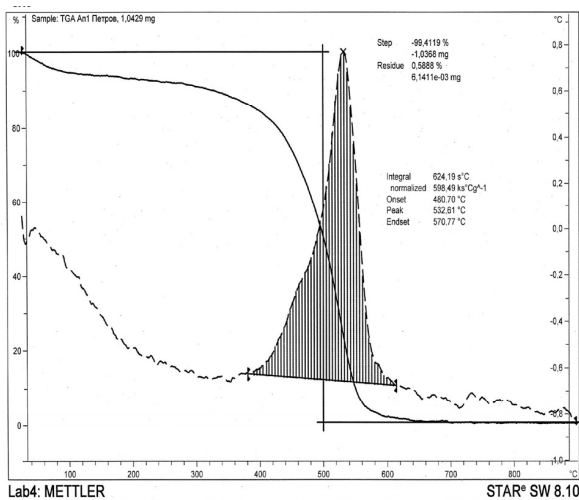


Рисунок 3- Термогравиметрия образцов НА № 1 (а) и № 2 (б)

Полученные результаты носят предварительный характер и требуют дальнейших исследований.

#### Литература

1. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. // Докл. АН СССР. 1988. - Т. 302. - № 3. - С. 611–613.

2. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. // Сверхтвердые материалы. 2002.- № 3. - С. 3–18.

3. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. // Сверхтвердые материалы. - 2002. - № 4. - С. 8–23.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ С КОМПОНЕНТАМИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*В.Н. Попок, Н.П. Вдовина*

Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1,  
e-mail: vnpopok@mail.ru

Перспективы применения наноразмерных компонентов в смесевых высокоэнергетических материалах (ВЭМ) обусловлены возможностью реализации высокой скорости выделения энергии и уменьшения энергопотерь в процессах горения, взрыва и термического разложения [1]. Высокая химическая активность, изменение свойств во времени ультра- и наноразмерных порошков металлов и их оксидов является объектом интенсивных исследований на протяжении более полувековой истории. В ряде прикладных областей (катализ процессов горения наноразмерными порошками металлов и их оксидами, новые взрывчатые композиции) эти эффекты имеют принципиальное положительное значение, но их реализация связана с проблемами переработки и химической совместимости нанопорошков металлов и их оксидов с базовыми компонентами ВЭМ. На протяжении достаточно длительного времени (с середины 20 века) ведутся работы по пассивации поверхности наноразмерных частиц (содержащих и не содержащих оксидный слой), прежде всего алюминия, использованием парафинов [2], полярных органических и неорганических соединений (органические кислоты-стабилизаторы: пальмитиновая, стеариновая и др, многоатомные спирты, фторорганические соединения [3, 4]), блокирующих доступ кислорода воздуха и влаги к поверхности частиц. Результаты ряда работ показывают, что соединения, эффективно пассивирующие неокисленную поверхность наноразмерных частиц достаточно хорошо совместимы и с порошками металлов, пассивированных путем окисления кислородом воздуха или созданием гидроксидных пленок. С учетом высокой каталитической активности оксидных и гидроксидных пленок в процессах горения ВЭМ (например,  $\gamma$ -оксид алюминия [5]), задача длительной или технологической пассивации не окисленных на поверхности частиц металлов становится не принципиальной и на первый план выходит задача обеспечения совместимости компонентов в составе ВЭМ при использовании в них наноразмерных порошков металлов и их оксидов.

Поэтому, применительно к вопросам разработки ВЭМ различного назначения необходимо оценить характеристики взаимодействия базовых и перспективных компонентов (окислителей, энергетических добавок, пластификаторов, полимерной основы- с выделением активных функциональных групп) смесей с используемыми добавками наноразмерных металлов и их оксидов. Представленные в работе данные являются развитием ранее опубликованных авторами результатов исследований в этом направлении.

Использовались наиболее широко применяемые окислители, энергетические добавки, пластификато-

ры и полимеры, содержащие различные реакционные группы: анионы хлорной, азотной, динитратовой и уксусной кислот, нитроэфирные, amino-, нитро- и нитраминные, нитрильные, углеводородные и др. (перхлораты и нитраты аммония и калия, нитрамина (циклические-гексоген (RDX) и октоген (HMX), линейный-динитразапентан (ДНП)), мочевины (UREA), нитропроизводные бензола (тринитробензол-ТНБ), толуола (тринитротолуол-ТНТ), нитраминопропионитрил (НАПН), нефтяное масло (НМ), нитроэфиры (НЭ-НГЦ, ДНДЭГ, ДНТЭГ), производные нитро-1,2,3(4)-триазолов (НТ: Э-3Н, Ме-3Н [6]), бензотриазол (БТЗ), 5-аминотетразол (5-АТЗ) и другие соединения перечисленных классов), каучуки и полимеры- дивинильный СКД, полиуретановый марки СУРЭЛ (PU), нитрильный СКН-40 (СКН), поливинилтеразольный (МПВТ), полиметилметакрилат ПММА) и сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (Витан-2М), ацетилцеллюлоза (АЦЦ), а также ГСВ на их основе. Кроме этих соединений использовались органические кислоты (салициловая, бензойная, аминooksусная-глицин), эпоксидная смола ЭД-20, представители многоатомных спиртов (глицерин) и их полных эфиров (триацетин-ТАЦ).

Из большой гаммы нанопорошков металлов (с характерным размером частиц в интервале 0,05-0,2 мкм производства ООО «Передовые порошковые технологии», далее- ультрадисперсные порошки-УДП) для анализа выбраны наиболее часто используемые в составах ВЭМ: Al, Fe, Cu, Ni, Zn и оксиды этих металлов [7]. Частицы промышленно выпускаемых оксидов металлов марок х.ч. и ч.д.а. имели характерный размер в интервале 0,1-0,3 мкм. Для оценки размерного эффекта использованы промышленные марки крупнодисперсных порошков металлов: алюминий-АСД-6; медь-ПМС-1; железо-ПЖВ-1; никель-ПНЭ-1 и др. Порошки железа и цинка имели характерный размер частиц в интервале 30-50 мкм, остальные порошки имели размер частиц в интервале 1-10 мкм.

Соотношение компонентов в смесях выбиралось постоянным и равным 2:1 по массе (одна часть порошка металла или его оксида).

В качестве методов испытаний использовались: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)- термоанализатор Mettler Toledo, скорость нагрева 10 °С/мин, масса навески образца ~2 мг и ампульно-хроматографический метод (АХМ) определения уровня газовой выделенной при температуре 80 °С в течение 24 часов- навеска образца до 2 граммов в ампуле объемом 5 см<sup>3</sup>. Испытывались смеси как сразу после их изготовления, так и после длительного хранения (от 1 месяца до 1 года в герметичных условиях).



С учетом опубликованных результатов [1, 6], прежде всего представляло интерес взаимодействие наноразмерных порошков металлов с органическими кислотами, которые используются в ряде ВЭМ в качестве горючих или стабилизаторов химической стойкости: салициловая (и бензойная) кислота и аминокислота глицин, а также многоатомным спиртом (глицерином) и его полным уксусным эфиром (ТАЦ), применяемым в качестве пластификаторов, прекурсоров для синтеза ВВ или технологических материалов. Эти соединения имеют общие функциональные группы и близки по строению используемым для активной пассивации ультрадисперсных порошков алюминия [1, 3, 4]. Кроме этого большой интерес представляли предельные углеводороды- трансформаторное масло (НМ) и парафин, которые использовались ранее для пассивации частиц алюминия и блокирования их пирофорности [2], а также соединения с эпокси-группами (смола ЭД-20), которые широко применяются в составах ВЭМ. Эти соединения выделены в отдельную группу.

В таблице 1 сгруппированы данные по уровню газовой выделению некоторых соединений из различных классов, содержащие указанные выше активные фрагменты, и их смесей с металлами, и  $\gamma$ -окисью алюминия (оксиды переходных металлов дают неприемлемо высокий уровень газовой выделению [7]). Активность таких металлов как Cu, Ni, Zn в смесях слабо зависит от дисперсности порошков и близка для некоторых нитратов, перхлоратов, нитроэфиров, нитраминов к активности оксидов этих металлов. Неактивная  $\alpha$ -окись алюминия с размером частиц 0,3 мкм, в отличие от  $\gamma$ -окиси, практически не оказывает влияния на параметры газовой выделению смесей, что определяет хорошую совместимость крупнодисперсного порошка алюминия с большинством рассматриваемых компонентов.

Представленные результаты позволяют сформировать предварительную базу компонентов из различных групп, таблица 1, удовлетворительно совместимых с нанодисперсным порошком алюминия и  $\gamma$ -окисью алюминия и позволяющую проводить исследования свойств смесей без значимого вклада в них фактора несовместимости с сохранением эффективности ВЭМ [8]. Предлагаемый ниже перечень базовых компонентов для использования в смесях с УДП металлов и их оксидов можно существенно расширить при использовании справочных данных по их каталитической активности в процессах разложения и синтеза соединений различных классов [9, 10].

В смесевых материалах порошки металлов служат наполнителями, размещаются в полимерной матрице и отделены от других наполнителей барьерным слоем ГСВ. Поэтому доминирующее влияние (по порядку величины) на характеристики смесей будет очевидно оказывать совместимость пар наполнители/ГСВ. Из рассмотренных ГСВ только СКДМ-80 и МПВТ-ДС сохраняют приемлемый уровень совместимости с нанопорошками металлов и их оксидами.

При общей тенденции существенного увеличения уровня газовой выделению при замене АСД-6 на УДП А1 сохраняется возможность широкого выбора компонентов ГСВ (полимеров и пластификаторов), обеспечивающих необходимый уровень совместимости смесей с УДП А1.

Представленные результаты оценки совместимости различных групп компонентов ВЭМ с УДП металлов и их оксидами, полученные с использованием ампульно-хроматографического метода, подтверждаются результатами термоаналитических исследований смесей с использованием ДСК, ТГА. В целом это проявляется в существенном смещении (30-100 °С) в низкотемпературную область (менее 200 °С) экстремумов пиков разложения (ДСК) и интенсивной потери массы (ТГА) образцов рассматриваемых соединений. Плохая совместимость соединений с УДП металлов слабо связана с агрегатным состоянием рассмотренных соединений (жидкие или твердые в условиях испытаний). Доминирующими факторами являются наличие активных функциональных групп и термическая стойкость соединений.

Для таких соединений и композиций как нитрат калия, ТНТ, триазолы (Э-3Н, Ме-3Н), ДНП, ГСВ МПВТ/Э-3Н/ДНП(ДС) смещение температуры экстремума пиков разложения или начала интенсивного разложения незначительно и сохраняет их расположение в области температур более 200 °С. Для мочевины (UREA), нитрата аммония (НА), (СКН/НЭ) смещение температуры экстремума разложения или температуры начала интенсивного разложения в низкотемпературную область может достигать 100 °С и более с реализацией их значений на уровне 100-150 °С. При этом может изменяться и характер тепловых эффектов разложения- эндозэффект сменяется мощным экзозэффектом. При этом интенсивное взаимодействие, например НА с порошками некоторых металлов, начинается до температуры плавления НА (по ДСК). Для таких соединений как НА, UREA, ГСВ на основе нитроэфиров взаимодействие с некоторыми порошками металлов и их оксидами хорошо отслеживается при хранении смесей в нормальных условиях в течение 2-5 суток по изменению цвета, вспениванию и другим сопутствующим взаимодействию эффектам.

Полученные результаты положены в основу выбора компонентов при отработке ряда смесевых ВЭМ на основе ГСВ СКДМ-80, МПВТ-ДС и УДП А1. Проведено комплексное исследование технологических и эксплуатационных характеристик свойств ВЭМ на основе этих ГСВ, УДП А1, разных окислителей (НА, ПХА), энергетических добавок (НМХ) и ультрадисперсных оксидов металлов (включая  $\gamma$ -оксид алюминия) в качестве катализаторов горения [5]. Для ВЭМ на основе этих ГСВ показана возможность реализации приемлемых гарантийных сроков хранения, обеспечивающих сохранность их базовых эксплуатационных характеристик [8].

Таблица 1 - Результаты АХМ смесей.

Соединение	Удельный объем газов (газовыделение), V, см <sup>3</sup> /г, при 80 °С за 24 часа						
	Без добавки	АСД-6	УДП Al	УДП Ni	УДП Fe	УДП Cu	УДП Zn
<b>Группа 1- стабилизаторы, модификаторы и пластификаторы</b>							
Сал.кисл	0,002	0,006	0,08	0,29	0,045	0,126	–
Глицин	0,002	0,002	0,02	0,155	0,057	0,037	–
Глицерин	0,001	0,005	0,046	0,091	0,04	0,157	3,77
ТАЦ	0,001	0,006	0,034	0,058	0,044	0,34	2,2
ЭД-20	0,002	0,003	0,02	0,007	0,001	0,079	–
НМ и парафин	<0,01	0,02	0,03	–	0,02	0,1	0,02
<b>Группа 2- компоненты пластификаторов, энергетические добавки</b>							
НГЦ, ДНДЭГ, ДНТЭГ	0,03-0,08	0,07-0,12	0,53	–	1,27	8,6	–
ДНП	0,01	0,019	0,056	0,07	0,067	0,415	0,11
НАПН	0,08	0,1-0,2	2	–	–	–	–
Э-3Н	0,01	0,05	0,05	0,06	0,074	0,34	0,08
Ме-3Н	0,01	0,027	0,026	0,03	0,037	0,172	0,042
ТНТ (ТНБ)	0	0,017	0,06	–	0,03	0,295	–
НМХ	<0,01	0,04	0,11	0,14	0,13	0,83	0,22
БТЗ,5-АТЗ	0,01	0,05	0,05	–	–	–	–
UREA	0,01	0,04-0,1	>0,2	–	–	–	–
<b>Группа 3- полимеры</b>							
АЦЦ	0,001	0,004	0,02	0,03	0,012	0,024	–
ПММА	0,001	0,005	0,06	0,052	0,08	0,11	0,09
СКД	0,005	0,01	0,03	–	0,02	0,1	0,02
СКН-40	0,005	0,07	0,6	–	1,7	6,8	–
PU	0,005	0,04	0,17	–	1,2	6	–
МПВТ	0,005	0,03	0,08	0,1	0,07	0,2	0,2
<b>Группа 4- окислители</b>							
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	<0,01	<0,01	0,08	–	–	–	–
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	<0,01	0,05	0,06	–	–	–	–
KNO <sub>3</sub>	<0,01	<0,01	0,04	–	–	–	–
<b>Группа 5- ГСВ</b>							
МПВТ-НЭ/ДНП	0,01	0,04	0,126	0,45	1,786	26,5	4,7
СКДМ-80	0,003	0,016	0,02	–	0,018	0,095	0,02
МПВТ-НТ/ДНП	0,006	0,014	0,03	0,03	0,025	0,12	0,06
СКН-НЭ/ДНП	0,01	0,036	0,265	–	0,627	4,3	–
PU/НГЦ /ДНП	0,026	0,048	0,484	–	–	–	–
PU/ТАЦ	0,001	0,07	0,6	–	–	–	–

В совокупности, полученные результаты показывают однозначное влияние типа функциональных групп соединений различных классов на параметры химической стойкости смесей и каталитическую эффективность ряда УДП металлов и их оксидов. Каталитическая активность УДП алюминия определяется, по-видимому, каталитической активностью γ-оксида алюминия [5-7]. Слабое влияние дисперсности частиц металлов в смесях, например, с нитратами и перхлоратами определяется растворением металлов и их оксидов в расплаве базового компонента, [5, 11], или образованием в результате твердофазных реакций промежуточных соединений, образующих эвтектические расплавы с базовым компонентом. Большинство рассмотренных УДП метал-

лов активно взаимодействуют в смесях с некоторыми базовыми компонентами при длительном хранении в нормальных условиях- в отличие от крупнодисперсных порошков некоторых металлов, что практически не отслеживается по результатам испытаний исходных смесей. При разработке рецептур ВЭМ с УДП металлов и их оксидами не целесообразно использовать химические соединения, содержащие, прежде всего, нитрозфирные, нитрильные, некоторые другие активные группы. Наиболее устойчивыми соединениями в смесях, по крайней мере с УДП алюминия, являются соединения азотной и хлорной кислот, вещества, включающие такие активные фрагменты как –C-NO<sub>2</sub>, -N-NO<sub>2</sub>, органиче-

ские кислоты, предельные углеводородные соединения, ацетатные и эпоксидные группы.

Необходимо отметить хорошую совместимость соединений первой группы, прежде всего ТАЦ, глицина и НМ (таблица 1), использующихся в различных ВЭМ, ВВ и порохах практически со всеми УДП металлов.

#### Литература

1. Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л., Стороженко П.А. // Российские нанотехнологии – 2010. – Т. 5. – №9-10. – С. 27–39.
2. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов / Ленинград, 1960. – 758 с.
3. Patent USA № 2894864 (1959).
4. Patent USA № 7625600 (2009).
5. Попок В.Н. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXI. № 9 (77). – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. – С. 114–119.
6. Попок В.Н., Вдовина Н.П. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 12/2. – С. 227–230.
7. Попок Н.И., Попок В.Н., Н.П. Вдовина. // Материалы V Международной конференции «Ультратонкодисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (V Ставеровские чтения), Красноярск, 2009. С. 36–40.
8. Попок В.Н., Тактуев Д.В. // Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы. – 2011. – № 1. – С. 80–86.
9. Андерсен Дж. Структура металлических катализаторов / под. ред. Г.К. Борескова / М.: Мир, 1978. – 234 с.
10. Танабе К. Твердые кислоты и основания / М.: Мир, 1973. – 184 с.
11. Audrieth L. F. , Schmidt M. T. // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 1934. – №4. – p. 221–225.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ

К.С. Барабошкин, Н.В. Козырев\*, В.Ф. Комаров\*  
ОАО "ФНПЦ "Алтай", \*ИПХЭТ СО РАН, e-mail: zaic@frpc.secna.ru

Данная работа посвящена изучению влияния состава и детонационных параметров смесевых ВВ на содержание наноалмазов в конденсированном углеводе (КУ) и их текстурные характеристики (удельная площадь поверхности -  $A_{БЭТ}$ , суммарный объем пор -  $V_p$  и распределение пор по характерным размерам), которые определяются адсорбционным методом.

Текстура - организация составляющих частей чего-то "целого" (под "целым" подразумевается гранула, индивидуальное зерно в слое зерен или другое компактное изделие). Такая трактовка позволяет объединить одним термином структуру пористого пространства, каркаса твердой фазы, пространственное расположение и распределение по размерам всех компонентов, фаз и другие геометрические характеристики.

### Методы исследования

Исследовался наноалмаз, полученный при детонации сплавов тротила (ТНТ) с более мощным ВВ - сенсibilизатором. Условия проведения взрывных экспериментов не отличаются описанных в работе [2].

Для исследования текстурных характеристик использовался адсорбционный метод. Измерения изотерм адсорбции - десорбции азота проводилось на автоматической вакуумной объемной установке

"ASAP-2000" при 77.5 К (образцы предварительно тренировали в вакууме при 493 К до полного прекращения газовой выделения). Суммарную удельную поверхность определяли методом БЭТ [3]. Распределение объемов пор по размерам рассчитывали по адсорбционной и десорбционной ветвям изотерм по диалоговой системе программ "Интерпретатор адсорбции E1"[4].

Значения Р и Т - параметров детонационной волны в точке Чепмена - Жуге рассчитывали термодинамическим методом с использованием уравнения состояния газовой фазы ВКВ-RR [5]. При проведении расчетов предполагалось, что весь КУ находился в алмазной фазе с уравнением состояния [5]. Методика расчета принципиально не отличалась от работы [6], за исключением более широкого набора газовых соединений (учитывалось наличие в продуктах взрыва 24-х атомарных и молекулярных веществ).

### Результаты и обсуждение

Результаты детонационных экспериментов, текстурные характеристики полученных наноалмазов и расчетные Р, Т - параметры использованных ВВ приведены в таблице:  $\alpha_{АУ}$  - доля КУ, находящаяся в алмазной фазе.

Таблица - Расчетные значения параметров детонации смесей и текстурные характеристики АУ

Образец	Плотность	Р, ГПа	Т, К	$A_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$\alpha_{АУ}$
ТГ-80	1.632	19.5	3703	339,9	0,81	0,388
ТГ-70	1.645	20.8	3730	314,2	0,88	0,518
ТГ-60	1.665	22.3	3747	279,8	0,95	0,661
ТГ-40	1.697	25.3	3781	280,2	1,05	0,667
ТО-70	1.670	21.5	3699	333,6	1,07	0,500
ТО-50	1.722	25.2	3710	293,6	1,01	0,673
ТО-40	1.744	26.9	3714	266,3	1,01	0,674
ТБО-80	1.633	19.5	3721	344,9	0,93	0,392
ТБО-60	1.679	22.8	3734	322,5	1,15	0,663
ТБО-40	1.716	26.1	3849	274,6	1,01	0,740
ТТ-80	1.612	18.8	3729	313,9	0,78	0,331
ТТ-40	1.676	24.3	3831	286,9	1,06	0,656

### Влияние детонационных параметров на текстуру наноалмазов

Рост детонационной температуры при постоянном давлении приводит к некоторому уменьшению удельной площади поверхности синтезированных наноалмазов, т.е. к увеличению размера частиц. Это согласуется с данными работы [1] по влиянию температуры на размер частиц наноалмазов, измеренный методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Однако, рост

давления, аналогично температуре, приводит к уменьшению удельной площади поверхности, причем характер влияния существенно сильнее.

Это подтверждает необходимость проведения по крайней мере двухпараметрического анализа влияния детонационных параметров на дисперсность образующихся наноалмазов. Сопоставление данных таблицы показывает, что удельная площадь поверхности наноалмазов уменьшается по мере повышения Р, Т - параметров. Такая тен-

денция наблюдается для всех изученных гетерогенных ВВ при увеличении содержания сенсibilизатора в смеси (рост содержания сенсibilизатора приводит к росту детонационных Р, Т – параметров. Следует отметить, что на размер алмазных частиц могут влиять, кроме Р, Т - параметров, как физико – химические свойства отдельных ВВ, так и суммарные характеристики гетерогенной смеси: плотность заряда, растворимость и дисперсность компонентов, молекулярная структура сенсibilизатора и др.

С ростом давления и температуры суммарный объём пор возрастает. Это свидетельствует об образовании более крупных алмазных структур, которые состоят из агрегатов исходных частиц.

Следует отметить, что первичные агрегаты вероятнее всего образуются в зоне химических реакций детонационной волны или непосредственно за зоной в волне Тейлора. Это устойчивые объёмные формирования на структуру и свойства которых не влияют процессы, протекающие при обогащении и выделении наноалмазов из продуктов синтеза.

В ходе газодинамических процессов, происходящих во взрывной камере после взрыва заряда, они объединяются в более крупные агрегаты, которые являются менее прочными и могут разрушаться и перестраиваться в процессе обогащения и выделения наноалмазов из продуктов синтеза. Соотношение первичных и вторичных агрегатов в синтезированных наноалмазах непостоянно и зависит от условий синтеза. В связи с этим следует отметить, что данные по объёму полостей представленные в таблице представляют собой интегральные характеристики всего многообразия процессов происходящих в зоне химических реакций детонационной волны и непосредственно за ней.

Поэтому представляется интересным проследить за изменением объёма пор для конкретных ВВ в зависимости от состава гетерогенной смеси.

На рисунке 1 представлено распределение объёмов полостей по размерам для смесей ТГ.

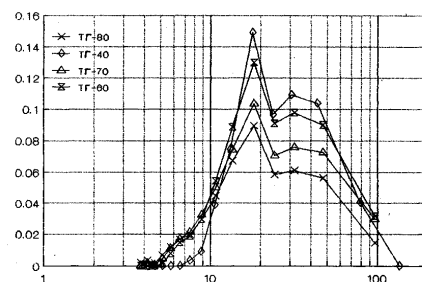
Видно, что с ростом содержания гексогена в смеси доля первичных агрегатов уменьшается, а вторичных - растёт.

Аналогичные распределения имеют и другие изученные сенсibilизаторы.

Кривые распределения объёмов полостей для смесей с высоким содержанием сенсibilизатора (60%) близки между собой и практически не зависят от природы второго компонента.

Влияние природы сенсibilизатора при его одинаковом содержании на характер распределения объёмов полостей наноалмазов показано на рисунке 2 (для составов с содержанием ТНТ – 40%) и на рисунке 3 (для 80% - го содержания ТНТ).

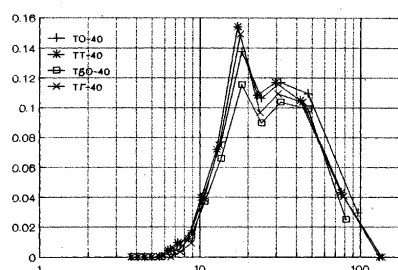
$V_p, \text{cm}^3/\text{г}$



d, nm

Рисунок 1 - Распределение объёмов полостей по размерам для смесей ТГ

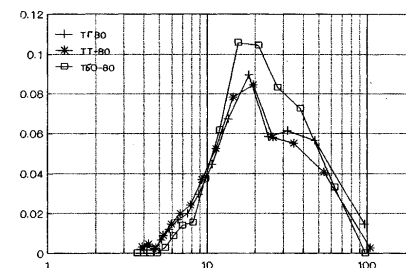
$V_p, \text{cm}^3/\text{г}$



d, nm

Рисунок 2 - Распределение объёмов полостей АУ по размерам для образцов различных ВВ в смеси с 40% тротила

$V_p, \text{cm}^3/\text{г}$



d, nm

Рисунок 3 - Распределение объёмов полостей АУ по размерам для образцов различных ВВ в смеси с 80% тротила

Для смесей с большим содержанием тротила (80%) характер распределения явно коррелирует с мощностью второго компонента (рисунок 3). Повышение мощности (Р, Т – параметров и плотности) сенсibilизатора приводит к снижению доли первичных и увеличению количества вторичных агрегатов.

### **Заключение**

В результате выполненных работ проведен анализ влияния P, T - параметров детонационной волны на выход и текстуру синтезируемых наноалмазов. Показано, что при изучении процесса синтеза и свойств полученных алмазных частиц следует учитывать по крайней мере два основных детонационных параметра – давление и температуру. Следует отметить, что на процессы образования и роста алмазных частиц может оказывать влияние также и концентрация свободного углерода в зоне синтеза (скорость образования, состав газообразного углерода, степень пересыщения и т.д.).

Рост детонационных параметров (давление и температура) приводит для всех изученных гетерогенных ВВ к:

- повышению доли алмазов в КУ;
- уменьшению удельной площади поверхности и росту размера исходных частиц наноалмазов;
- снижению количества первичных агрегатов.

### **Литература**

1. Коломийчук Н.В., Мальков И.Ю. Исследование синтеза ультрадисперсной фазы в условиях детонации смесевых составов //ФГВ. -1993.- Т. 29. - №1. - С. 120 - 128.
2. Козырев Н.В., Голубева Е.С. Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // ФГВ. – 1992. – Т. 28. - № 5. – С. 119 - 123.
3. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. - 1984.
4. Ефремов Д.К., Фенелонов В.Б., Шубин А.А. Диалоговая система программ "Интерпретатор адсорбции Е1" № 300789. / Новосибирск: ИК СО АН СССР.
5. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В.И. и др. Термодинамические расчеты детонации конденсированных веществ Черноголовка, 1989. (Препр. АН СССР. ИХФ.).
6. Мейдер Ч. Численное моделирование детонации. М.: Мир. – 1985.

## ИЗУЧЕНИЕ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА РОСТА СЛОЕВ АЛМАЗА В ГАЗОВОЙ СМЕСИ $CH_4 + H_2$ Пониженного Давления в методе нагретой нити

Е.П. Прокопьев<sup>1,2</sup>, А.С. Тимошенко<sup>2</sup>, С.П. Тимошенко<sup>2</sup>, О.М. Бритков<sup>2</sup>, И.М. Бритков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт» ФГБУ «ГНЦ РФ – ИТЭФ»

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ»

Слои алмаза [1-12] и  $\alpha-Si:H$  (см. например, [13,14]) на различных подложках получили широкое применение в современной науке и технике и в особенности в микроэлектронике. Рост слоев алмаза в условиях его термодинамической метастабильности [1] в рамках различных методов осаждения из парогазовой фазы (CVD методы) получил широкое распространение. Для понимания газофазной химии и механизмов роста слоев наиболее часто используется метод нагретой нити [2-4]. Исследования этого процесса (см., например, краткий обзор работ в [3]) различными масс-спектроскопическими и оптическими методами позволили установить природу механизма и газофазной химии роста слоев алмаза. В частности, удалось детектировать в газовой смеси  $CH_4 + H_2$  метиловые радикалы  $CH_3$  и ацетилен  $C_2H_2$ , которые по мнению многих исследователей и являются ключевыми реагентами, ответственными за рост алмаза (наряду с реагентами  $C_2H_4$  и  $CH_4$ ). Выдающуюся роль при росте слоев алмаза в условиях его термодинамической метастабильности играет атомарный водород. Атомарный водород (1) стабилизирует поверхность алмаза и предотвращает ее реконструкцию; (2) подавляет процесс осаждения графитовой модификации углерода, т.к. скорость травления графита значительно больше, чем алмаза, (3) генерирует активные места на наводороженной поверхности, где адсорбируются ключевые (лимитирующие) реагенты, ответственные за рост слоев, (4) генерирует высоко реакционноспособные углеводородные реагенты в газовой фазе и препятствует их рекомбинации с другими активными реагентами. Все это вместе взятое способствует увеличению скорости роста и степени кристалличности наращиваемых слоев алмаза. В работе [5] был предложен теоретический механизм роста слоев алмаза из ацетилена, а в работах [6,7] – из радикалов  $CH_3$ . В работе [8] рассчитывались скорости роста слоев алмаза одновременно из реагентов  $C_2H_2$  и  $CH_3$ . В работе [4] на основании проведенного теоретического и экспериментального моделирования скорости роста  $V_p(h)$  в зависимости от основных технологических параметров процесса и параметров реакционной ячейки  $h$  удалось установить, что в методе нагретой нити ответственными за роста слоев алмаза являются радикалы  $CH_3$ . Однако расчеты скорости роста слоев на основании термодинамических расчетов состава реагентов в системе  $C-H$  не были сделаны.

Ниже в рамках теории пограничного слоя Ландау и Лифшица [15] и диффузионно-кинетической теории поверхностных процессов Франк-Каменецкого [16] на основании данных работы [4] получена формула скорости роста  $V_p(h)$  слоев алмаза на различных подложках в газовой смеси  $CH_4 + H_2$  пониженного давления в методе нагретой нити для общего случая переходного режима процесса в предположении, что ключевым реагентом, ответственным за рост слоев, являются именно радикалы  $CH_3$ . Использовалось так называемое феноменологическое приближение [3,13], в рамках которого никак не детализировался механизм поверхностных процессов кристаллизации алмаза [1-3], а просто предполагалось, что рост слоев происходит за счет процесса взаимодействия радикалов  $CH_3$  с растущей поверхностью с константой скорости  $k_s$  реакции первого порядка [4]

Приведены асимптотические выражения  $V_p(h)$ , описывающие процесс в кинетической и диффузионной областях. Расчеты  $V_p(h)$  для стандартных условий ведения процесса показали, что в области значений расстояний между нагретой нитью и поверхностью подложки ( $h \leq 0,4$  см) процесс роста осуществляется в кинетической области. В области ( $h \geq 2$  см) процесс осуществляется в диффузионной области. В области же значений  $h$  ( $0,4 \leq h \leq 2$  см) процесс роста протекает в кинетическом режиме, осложненном явлениями переноса радикалов  $CH_3$ , то есть в переходном режиме. Этот вывод имеет большое значение для исследователей, занимающихся синтезом слоев алмаза. Следует отметить, что полученная формула скорости роста  $V_p(h)$  аналогичным образом объясняет зависимости  $V_p(h)$  от основных технологических параметров процесса  $X_n$  (температуры поверхности подложки  $T_s$ , температуры объема газофазной фазы  $T_f$ , концентрации радикалов  $CH_3$ , давления в объеме реакционной смеси  $P$  и скорости потока газовой смеси  $V_{z0}$ ). Это позволяет на основании полученного выражения  $V_p(h)$  детально моделировать и оптимизировать процесс роста слоев алмаза в методе нагретой нити [9], что имеет вполне определенный практический интерес.

## Литература

1. Д.В.Федосеев, Б.В.Дерягин, И.Г.Варшавская, А.С.Семенова-Тянь-Шанская. Кристалли-зация алмаза. М.: Наука, 1984. - 135 с.
2. Б.В. Дерягин, Д.В. Федосеев. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука. - 1977. - 116 с.
3. Е.П.Прокопьев // Химическая физика. - 1994.- Т.13. - №11. - С.65.
4. E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka // J. Appl. Phys. - 1992. -Vol.72. - P.705; Appl. Phys. Lett. - 1991. - Vol.59. - P.488.
5. M. Frenklach, K.E. Spear // J. Mater. Res. - 1988. - Vol.3. - P.133.
6. D.G. Goodwin, G.G. Gaviletti // J. Appl. Phys. - 1990. - Vol.68. - P.6393.
7. S.J. Harris, A.M. Weiner, T.A. Perry // Appl. Phys. Lett. - 1988. - Vol.53. - P.1605.
8. S.J. Harris // Appl. Phys. Lett. - 1990. - Vol.56. - P.2290.
9. Е.П. Прокопьев // Физика и химия обработки материалов. - 1993. - No 6. - P.48.
10. Е.П. Прокопьев // Известия вузов. Серия химия и химическая технология. - 1995. Т.38. - №11. - С.48.
11. Е.П.Прокопьев // Электронная промышленность. - 1994. - №6.- С.60.
12. Е.П.Прокопьев // Известия вузов. Серия химия и химическая технология. - 1995. - V.38. - Вып.4-5. - С.45.
13. S.V. Petrov, E.P. Prokop'ev, E.M. Sokolov // Nuovo Cimento.D. - 1997. - Vol.19. - №6. - P.817-826 (см. также <http://www.prokopep.narod.ru>).
14. Е.П. Светлов-Прокопьев. // Сборник трудов IV Международной конференции. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники».(5-8 июля 2004 года. Санкт-Петербург: ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, 2004) Санкт-Петербург: Изд-во СПбГПУ, - 2004. - С. 33 - 34.
15. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Гидродинамика. М.: Наука - 1986. - 736 с.
16. Д.А.Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. - 1967. - 492 с



## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ЧАСТИЦ

А.П. Возняковский

ФГУП НИИСК, 198035. Санкт-Петербург, ул Гансальская, 1, e-mail: voznap@mail.ru

Привыкание и рост сопротивления болезнетворных микроорганизмов и вирусов к новейшим антибиотикам становится серьезной проблемой защиты здоровья человека. Таким образом, разработка технологии создания биологически активных агентов приемлемой стоимости и позволяющей избежать эффекта привыкания, несомненно, представляет значительный научный и практический интерес. Усилия многих исследовательских групп направлены на использование для решения этой задачи наноразмерных частиц. Показано эффективное биологическое воздействие оксидов ряда металлов на грамм-положительные и грамм-отрицательные бактериальные культуры. Интенсивно исследуются высокоактивные наноразмерные частицы металлов. Например, способность наночастиц золота взаимодействовать с клеткой и проникать в ее объем стимулирует исследования по прививке различных биологических макромолекул (протеинов, аминокислот) к их поверхности с целью обеспечения доставки лекарств непосредственно к пораженному участку. В последнее время все больше внимания уделяют перспективе применения в медицине и биологидетонационных наноалмазов (ДНА)<sup>1</sup>.

Порошки детонационных наноалмазов по типу организации частиц являются представителями наноструктурированных веществ. Технология выделения ДНА из аморфных продуктов подрыва предусматривает обработку их поверхности сильными окислительными агентами. Следствием этого является наличие на поверхности функциональных групп с лабильным протоном и, соответственно, ее гидрофильность. Высокая дисперсность и наличие функциональных групп - два основных параметра, на которых базируются практически все попытки внедрения ДНА в практику. В настоящее время наиболее эффективно ДНА применяют в медико-биологической практике. Как правило, эксплуатируют потенциально высокую адсорбционную активность частиц ДНА. Например, для формирования сложных комплексов с физиологически активными молекулами перспективных для целенаправленной доставки лекарств к пораженному органу (drugdelivery). Следует отметить, что критическим, для многих случаев практического применения, является этап получения высокодисперсных суспензий ДНА в жидких средах (как полярных, так и неполярных). Это связано с тем, что характерная для высокодисперсных частиц склонность к агрегации приводит к невозможности получения их устойчивых суспензий без дополнительной обработки. Как правило, для получения устойчивых суспензий

ДНА используют наложение поля ультразвука и/или их поверхностную модификацию частиц ДНА поверхностно-активными веществами.

Заметим, что предельная дисперсность частиц ДНА составляет 4-6 нм. На практике, особенно в случае сухих порошков, дисперсность ДНА находится в субмикронном интервале. Собственно, озвучивание суспензий ДНА преследует цель перевода максимально высокой массовой доли ДНА в область наноразмеров. Следует отметить, что адсорбционные свойства частиц тесно коррелируют с их поверхностной энергией. При этом модельные расчеты показывают, что поверхностная энергия снижается при переходе частиц в область наноразмеров [1].

В данной работе мы провели расчеты по определению зависимости поверхностной энергии ДНА в зависимости от их дисперсности.

Для получения фракций ДНА различной дисперсности мы озвучивали суспензию ДНА в воде с целью перевода максимально высокой массовой доли ДНА в область наноразмеров. Оптимальное время было определено в независимом эксперименте и составляло 5 мин. Озвученная суспензия выдерживалась в течении 20 минут, после чего нижняя часть суспензии декантировалась. В результате получили условно «низкодисперсную» и «высокодисперсную» фракции ДНА.

Методом динамического светорассеяния было установлено, что «низкодисперсная» фракция (ДНА-1) содержит частицы в интервале размеров (200-600) нм. В свою очередь «высокодисперсная» фракция (ДНА-2) включает частицы в интервале размеров (10 -100) нм. Данные по значениям поверхностной энергии получали методом обращенной газовой хроматографии[2]. Так, опираясь на предположение о тождестве лондоновской составляющей в работе адгезии ( $W_A$ ) и изменения свободной энергии Гиббса при десорбции с единицы поверхности метиленовой группы молекулярной пробы, имеем

$$W = \Delta G_{A(CH_2)} / N_{AV} \times a_{CH_2} \quad (1)$$

где  $N_{AV}$  - число Авогадро,  $a_{CH_2}$  - площадь, занимаемая метиленовой группой на поверхности адсорбента. Значение свободной энергии Гиббса на 1 моль метиленовых групп может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta \bar{G}_{A(CH_2)} = -RT \ln \frac{V_R^{n+1}}{V^n} \quad , \quad (2)$$

где  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - температура,  $V_R^{n+1}$ ,  $V^n$  - удерживаемые объемы для  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $(n+1)$  и  $n$ . При использовании в качестве сорбатов  $n$ -алканов только неполярные силы вносят вклад в  $\Delta G_{A(CH_2)}^0$  и, следовательно, эта

<sup>1</sup> Детонационные алмазы – кристаллическая компонента продукта подрыва смесевых взрывчатых веществ при отрицательном кислородном балансе

величина соответствует работе адгезии между неполярной жидкостью и твердой поверхностью.

Работа адгезии дается известным выражением Фаукса :

$$W_A = 2(\gamma_1 * \gamma_2^L)^{1/2} \quad (3)$$

где  $\gamma_1$  - поверхностное натяжение неполярной жидкости,  $\gamma_2^L$  - лондоновская компонента поверхностного натяжения второго компонента. Комбинация уравнений (2) и (3) дает выражение для расчета  $\gamma_2^L$

$$\Delta \bar{G}_{A(CH_2)} / Na_{CH_2} = 2(\gamma_{CH_2} * \gamma^L)^{1/2} \quad (4)$$

Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения поверхностной энергии для «низко» - и «высокодисперсных фракций ДНА

Т°С	$\gamma_L$ , мН/м	
	ДНА-1	ДНА-2
50.0	40.8	9.9
55.0	44.3	10.1
60.0	44.0	10.9

Как можно заключить из анализа данных таблицы 1, действительно, повышение дисперсности приводит к снижению поверхностной активности.

Диспергирование ДНА в неполярных средах требует химической модификации поверхности. Эффективным способом блокирования активных функциональных групп содержащих лабильный протон на поверхности твердых тел является реакция силилирования. Силилирование проводили эквимольярной смесью  $Me_3SiCl-(Me_3Si_2NH)$  и  $Me_2ViSiCl-(Me_3Si)_2NH$  (где  $Me = -CH_3$ ;  $Vi = -CH=CH_2$ ).

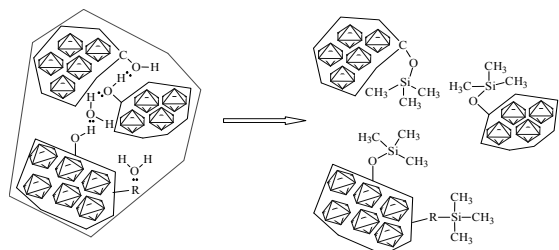


Рисунок - Химическая модификация частиц НАДС: R – функциональная группа, содержащая «активный» протон (-OH; -NH<sub>2</sub>; -COOH и т.д.).

Мы предполагали, что характер поверхности будет определяться привитыми триметилсилильными группами, т.е. будет проведена гидрофобизация поверхности, а также обеспечено ее освобождение от адсорбционной воды и гидроксильных функциональных групп. Однако, данная модификация поверхности ДНА привела к парадоксальному и сложно предсказуемому явлению – увеличению дисперсности ДНА в полярных средах (среднечисленный диаметр частиц ДНА уменьшился с 23 нм до 15 нм). Работа по установлению причин такого поведения привела к модели агрегата частиц ДНА, стабилизированного водородными связями функциональных групп различной природы (рисунок). Агрегат стабилизирован за счет водородных связей

различных функциональных групп внутренней поверхности частиц, а также молекулами воды "цеолитного" типа. В процессе силилирования происходит разрушение стабилизирующих связей и формируется новая поверхность.

Фрактальная модель агрегатов НАДС теоретически предполагает возможность их распада на N исходных частиц. Однако стерические затруднения прохождения реакции силилирования делают возможным распад только наиболее рыхлых агрегатов, после чего система вновь стабилизируется

Несомненный интерес представляло также проследить, как влияет процесс подготовки ДНА на концентрацию групп с лабильным до и после функционализации их поверхности. С этой целью мы использовали метод Чугаева-Церевитина. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Количество молей групп с лабильным протоном в грамме ДНА в зависимости от метода подготовки поверхности (г/моль 10<sup>-3</sup>).

Исходные ДНА	Модифицированные ДНА
2,78	2,94

Данные таблицы 2 демонстрируют, что, несмотря на проведенную работу, по гидрофобизации поверхности число гидроксильных групп даже несколько возрастает, что свидетельствует о выходе латентных групп с лабильным протоном на вновь сформированную поверхность. Таким образом, данные таблицы 2 подтверждают справедливость предложенной модели стабилизации агрегатов ДНА водородными связями.

В качестве вывода можно заключить, что при использовании ДНА в области биологии и медицины необходимо учитывать эффект влияния подготовки поверхности ДНА как на дисперсность их частиц, так и возможное формирование новой активной поверхности.

### Литература

1. Магамедов М. Н. О поверхностной энергии нанокристалла. // Журн. физ. Химии. – 2005. –79. – № 5. – С. 829–838
2. Voznyakovskii A.P., Kudoyarov M.F. //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2008 - V.16, Issue 5 & 6. – September. - P. 644 – 649.

## УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИТЯГИВАЮЩИХСЯ МЯГКИХ СФЕР ДЛЯ АРГОНА

А.Ю. Бабушкин, А.И. Лямкин

Красноярский научный центр СО РАН, 630036, г. Красноярск-36, Академгородок, 50,  
СФУ, Красноярск-74, ул. академика Киренского, 28, e-mail: abab@front.ru

Уравнение состояния, описывающее широкий спектр экспериментальных данных, представляет значительный теоретический и практический интерес. С его помощью возможно определение условий, возникающих при детонации конденсированных взрывчатых веществ. В частности, условий синтеза ультрадисперсного алмаза.

Перспективным с этой точки зрения является уравнение состояния притягивающихся мягких сфер – модели, которую можно рассматривать в достаточной степени адекватной реальным газам. Для потенциала мягких сфер методами Монте-Карло и молекулярной динамики надежно установлены термодинамические свойства соответствующих систем. Эти данные позволили нам получить аналитическое уравнение состояния для всего диапазона состояний.

Термодинамические функции систем с парным потенциалом

$$u = \varepsilon(\sigma/r)^n,$$

где  $n$  – показатель потенциала,  $\varepsilon$  и  $\sigma$  – его параметры, можно выразить как функции безразмерной переменной

$$x = (p_y/p)^{3/n},$$

где  $p_y(V) = b/V^{n/3+1}$  – холодное давление плотноупакованной системы при объеме  $V$ . Можно показать, что уравнение состояния (здесь и далее уравнения записываются для одного моля) в переменной  $x$  имеет вид

$$Z = \frac{pV}{RT} = \frac{\varphi(x)}{1-x},$$

где  $\varphi(x)$  – ограниченная функция в диапазоне изменения  $x$  (0, 1). Её асимптотическое поведение при низких ( $x \rightarrow 0$ ) и высоких ( $x \rightarrow 1$ ) плотностях устанавливается теоретически. Привлекая дополнительные данные, полученные методами Монте-Карло и молекулярной динамики для промежуточных плотностей, функцию  $\varphi(x)$  можно аппроксимировать во всем диапазоне термодинамических параметров.

Таким образом, для значения  $n=12$  были получены следующие уравнения:

для жидкой фазы (на рис. 1 участок  $AB$ )

$$Z = \frac{1 - 0.11324x + 0.09674x^2 - 0.02768x^3 + 0.02016x^4}{(1-x)(1-0.74861x)},$$

для твердой фазы (на рис. 1 участок  $CD$ )

$$Z = \frac{1.75}{1-x} + 1.41181 - 3.34913(1-x) + 58.05674(1-x)^2.$$

Двухфазной области на рис. 1 соответствует участок  $BC$ .

В приближении среднего поля притяжение мягких сфер учитывается следующим образом: в определе-

нии переменной  $x$  давление  $p$  заменяется на  $\bar{p} = p + a/V^2$ , где  $a$  – постоянная, характеризующая притяжение. Изотермы модифицированного уравнения имеют Ван-дер-Ваальсовский тип. В критической точке, как показали вычисления, сжимаемость  $Z_c = 0.353$ . Более общий характер сил притяжения можно описать посредством замены в уравнении состояния  $p$  на  $\bar{p} = p + a(T)/V^\alpha$ . Значение показателя  $\alpha$  влияет на сжимаемость  $Z$  в критической точке. Так, например, для значений  $n=12$  и  $\alpha=1,8$  сжимаемость  $Z_c = 0.290$ , что соответствует критической сжимаемости большинства инертных и неполярных газов.

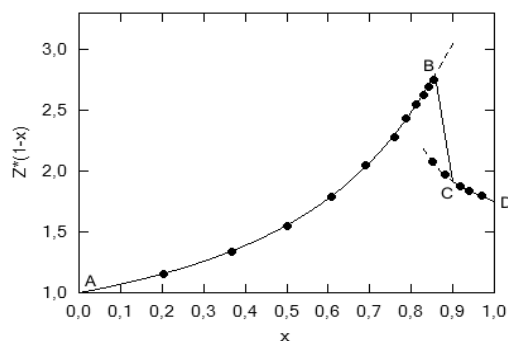


Рисунок 1- График уравнения состояния мягких сфер. Точки – расчетные данные, полученные методом Монте-Карло [1].

С помощью термодинамических соотношений могут быть получены все необходимые термодинамические функции для данной модели газа. Например, выражение для внутренней энергии имеет вид (здесь и далее рассматривается случай  $a=\text{const}$ )

$$E = E^0(T) - \frac{a}{(\alpha-1)V^{\alpha-1}} + \frac{3}{n}RT(Z-1),$$

где  $E^0(T)$  – энергия данного газа в идеальном газе. Данные об идеальном газе (стандартном) состоянии доступны в справочном издании [2].

По экспериментальным данным рассматриваемого вещества можно определить его соответствующие индивидуальные параметры уравнения состояния  $a$  и  $b$ . Для этого достаточно знания критических параметров – давления ( $p_c$ ), объема ( $V_c$ ) и температуры ( $T_c$ ). Так, например, для случая  $n=12$  и  $\alpha=1,8$

$$a = 4.473p_cV_c^{1.8}, \quad b = 0.0197p_cV_c^5.$$

Для аргона, таким образом, были получены следующие значения

$$a = 2.224 \cdot 10^{-16} \text{ Па} \cdot (\text{м}^3/\text{моль})^{1.8},$$

$$b = 0.8116 \text{ Па} \cdot (\text{м}^3/\text{моль})^5.$$

Как показали расчеты ударной адиабаты аргона, эти значения параметров не воспроизводят экспериментальных данных по ударной сжимаемости. Это вполне объяснимо – модельные уравнения состояния могут воспроизвести свойства реальных веществ только в некотором диапазоне состояний. Поэтому, калибровка уравнения состояния для случая высоких плотностей производилась следующим образом: значение  $a$  определялось из критических параметров, значение  $b$  подбиралось из наилучшего соответствия экспериментальной ударной адиабате. Для аргона, в частности, были получены следующие значения

$$a = 3.084 \cdot 10^{-15} \text{ Па} \cdot (\text{м}^3/\text{моль})^{1.8},$$

$$b = 0.8116 \text{ Па} \cdot (\text{м}^3/\text{моль})^5.$$

Соответствие расчета и экспериментальных данных по ударной адиабате представлено на рис. 2. Были проведены расчеты и для других значений показателя  $n$ . Соответствие этих расчетов с экспериментальной ударной адиабатой аналогично как для  $n=12$ .

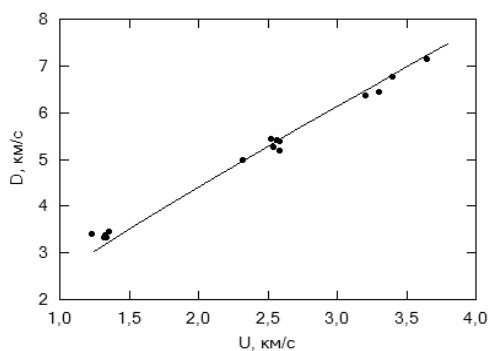


Рисунок 2 - Ударная адиабата аргона. Сплошная линия – расчет для  $n=12$ , точки – экспериментальные данные

Поэтому, была проведена дополнительная проверка соответствия уравнения состояния экспериментальным данным. Была рассчитана температура на ударной адиабате и произведено сравнение с имеющимися экспериментальными данными. На рис. 3 представлены соответствующие результаты. Дополнительно на рисунке приведены расчетные данные для значения  $n=9$ .

Оказалось, что, если не учитывать притяжение, соответствие с экспериментом для  $n=12$  будет существенно лучше. Это говорит о том, что для большей достоверности расчетов следует учитывать зависимость параметра  $a$  от температуры. Из физических соображений можно утверждать, что с ростом температуры  $a$  стремится к нулю как  $1/T$ , а из анализа данных следует, что при температурах, возникающих в ударной волне, притяжение становится незначительным по сравнению с таковым при критических условиях.

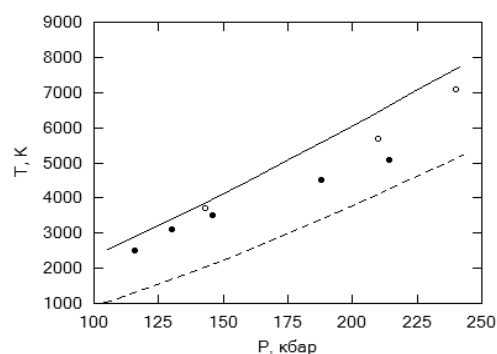


Рисунок 3- Зависимость температуры от давления на ударной адиабате аргона. Сплошная линия – расчет для  $n=12$ , пунктирная линия – расчет для  $n=9$ , точки – экспериментальные данные [4], кружки – экспериментальные данные

Полученные результаты для аргона и других газов свидетельствуют, что в условиях ударной волны, т.е. при высоких плотностях, наиболее подходящим значением показателя потенциала отталкивания является  $n=12$ .

Ожидается, что предложенный подход осуществим для описания основных термодинамических газобразных компонентов продуктов детонации конденсированных взрывчатых веществ.

#### Литература

1. W.G. Hoover, M. Ross, K.W. Johnson // J. Chem. Phys., 1970. -V.52. - №10. - P. 4931.
2. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х т. М.: Наука. - 1978-1982.
3. Van Thiel M. and Alder B.J. //J.Chem.Phys., 1966. - V.44.- №3. - P.1056.
4. Воскобойников И.М., Гоголя М.Ф., Долгобородов Ю.А. Температуры ударного сжатия жидких азота и аргона. //ДАН СССР, 1979. - Т.246. - №9. - С. 579-281.
5. Григорьев В.Ф., Кормер С.Б. и др. Ударное сжатие и яркостная температура фронта ударной волны в Ag //ЖЭТФ 1985. - Т.88. Вып.4. - С.1271-1280.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

*А.Я.Корец\**, *И.В. Королькова\*\**, *А.С. Крылов\*\*\**, *Е.В. Миронов\**, *Е.В. Рабчевский\*\**

\*Сибирский Федеральный Университет, 660074 Красноярск, ул. Киренского 26, korets1947@rambler.ru;

\*\* ИХХТ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

\*\*\* Институт Физики, КНЦ СО РАН, 660036, Красноярск, Россия shusy@iph.krasn.ru

## I. Введение

Большинство авторов, использовавших механохимическую обработку детонационного алмазосодержащего материала (ДАМ) [1], рассматривали только процесс разрушения неалмазной части этого структурно-неоднородного материала. Отсутствие ясной физико-химической картины разрушения алмазных зерен приводит к противоречиям в публикациях, и, в целом, влияет на технологическое применение этого структурно-неоднородного материала. Цель работы изучение стабильности алмазной части структурно-неоднородных частиц ДАМ.

## II. Экспериментальная часть

Детонационный алмазосодержащий материал [1], синтезированный различными производителями, был подвергнут механохимическому воздействию с помощью мельниц АГО-2С (5, 15, 30 минут), КМ-1 (12,16, 32 часа). Были получены инфракрасные спектры поглощения, спектры комбинационного рассеяния, спектры рентгеновской дифракции образцов ДАМ и кривые распределения по размерам с использованием анализатора FRITSCH ANALYSETTE-22.

На основе сравнения ИК и КРС спектров (D и G полос) для образцов, полученных после обработки мельницей КМ-1, был сделан вывод, что поверхность частиц ДАМ неоднородна [2-3]. Часть поверхности занимают углеродные области с  $sp^2$ -гибридизацией внешних валентных орбиталей, частично окружая алмазные зерна, и, видимо, являясь продуктом разрушения этих зерен.

Механическое воздействие мельницей АГО-2С (после 15 минут) привело к разрушению частиц ДАМ, что подтвердили КРС спектры, и спектры рентгеновской дифракции.

Эксперимент по светорассеянию (DLS) показал, что при размере конгломератов, (агрегатов) ДАМ от 1 мкм вероятность прямого механического попадания в зерно размером 4-6 нм крайне мала. Следовательно, воздействие осуществлялось на неалмазную часть частиц ДАМ (Рисунок 1), т.е. имело место разрушение неалмазной части частиц ДАМ, что вызывало необратимые изменения, и, как следствие, происходило полное или частичное разрушение самих частиц, включая алмазные зерна ДАМ. Можно было ожидать, что разрушение частиц ДАМ должно было изменить механизм формирования конгломератов (или характер агрегирования), что должно бы-

ло поменять размеры этих конгломератов (агрегатов). По сути, эксперимент демонстрирует устойчивость размеров конгломератов (агрегатов) ДАМ (рисунок 1). Самое простое объяснение заключается в том, что механизм формирования агрегатов, скорее всего, определяется, неалмазной частью частиц ДАМ. Т.е. дипольный момент частиц ДАМ, создаваемый примесными включениями в частицу ДАМ [3], с высокой вероятностью, оказывает значительное влияние на агрегирование (физическое агрегирование) частиц ДАМ [4].

Таким образом, эксперимент подтвердил, что детонационный алмазосодержащий продукт является самостоятельной детонационной фазой с относительно высокой плотностью. Причем эксперимент позволяет допустить, что часть частиц ДАМ не имеют алмазных зерен вообще, а оставшиеся частицы, точнее зерна этих частиц находятся в стадии разрушения, что логично связать с высокотемпературным неравновесным механизмом формирования этих зерен.

В целом, из экспериментов следует, что структурно-неоднородная первичная частица, состоящая из алмазного зерна, углеродных областей с предпочтительной  $sp^2$  - гибрилизацией внешних валентных орбиталей, области молекулярных фрагментов, и поверхностного функционального покрова (функциональных групп) построена на основе химической связи. Все полученные результаты, хорошо согласуются с ранее опубликованными работами [2-4]. Это позволило ввести предположительную модель частицы ДАМ (рисунок 2), которая характеризуется перепадом плотности, что ранее связывалось с влиянием первичных неравновесных процессов (флуктуаций плотности) на синтез.

## Литература

1. Titov V.M., Anisichkin V.F., Mal'kov I.Yu. // Combustion, Explosion and Shock Waves (CESW). – 1989. - V. 25. - P. 117.
2. Korets A.Ya., Krylov A.S., Mironov E.V. // Russian J. Phys. Chem. B. – 2007. - V. 2. - P. 485.
3. Korets A., Krylov A., Mironov E. // European Physical Journal-Applied Physics. – 2010. - V.52. - P. 10901.
4. Korets A., Krylov A., Mironov E., Rabchevskii E. // European Physical Journal-Applied Physics. – 2012. - V. 57. - P. 30701.

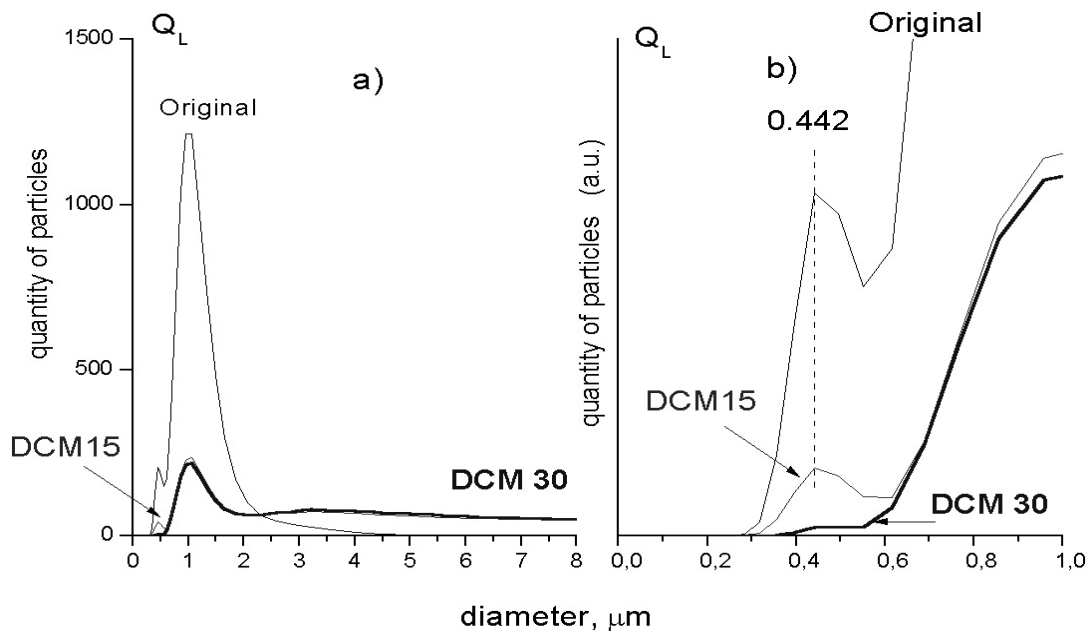


Рисунок 1 - Кривая распределения по размерам, основанные на теории Ми, исходного образца ДАМ (Original), образца, подвергнутого механической обработке в течение 15 минут (DCM15), 30 минут (DCM30). Кривые распределения характеризуются максимумом на 442 нм, и двойным максимумом на 957 и 1068 нм.

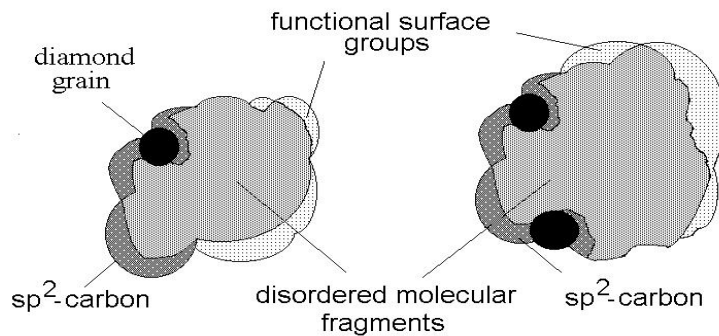


Рисунок 2 - Предложенная модель частицы ДАМ, которая содержит алмазные зерна. Частица состоит из алмазного зерна (или зерен), углеродных областей с предпочтительной  $sp^2$ -гибридизацией внешних валентных орбиталей, области молекулярных фрагментов, и поверхностного функционального покрова (функциональных групп). Все компоненты влияют на устойчивость частицы ДАМ. Поверхность частицы, как следует, из рисунка неоднородна. Толщина  $sp^2$ -углеродного слоя, как следует из работы [4], равна 0.8-1.1 нм.

## СЕЛЕКТИВНАЯ ПЛАЗМОННАЯ АНТЕННА ДЛЯ N-V ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В НАНОАЛМАЗЕ

А.А. Лямкина<sup>1</sup>, Ю.Г. Галицын<sup>1</sup>, С.П. Моценко<sup>1</sup>, А.И. Лямкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 13

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

e-mail: lyamkina@isp.nsc.ru

Азотные вакансии в алмазе являются одним из наиболее перспективных твердотельных квантовых излучателей для приложений в области квантовой информации [1, 2]. Одним из главных преимуществ таких центров является сохранение квантовых состояний спинов примесей своего квантового характера в течение достаточно продолжительного времени (около 1 мс) даже при комнатной температуре. Изолированность вакансий и слабая чувствительность к окружению делают их прекрасными кандидатами для использования в качестве источников одиночных фотонов.

Для эффективного использования такого источника нужно обеспечить его адресное возбуждение и эффективный сбор сигнала с последующей передачей для обработки. Ширина запрещенной зоны алмаза велика и составляет 5.45 эВ, поэтому использование межзонного поглощения для возбуждения центров затруднено. В настоящее время на этапе экспериментальных исследований оптических процессов в N-V центрах в качестве накачки в основном используются лазеры с длиной волны 532 нм. Однако эффективность такого возбуждения, достаточная для фундаментальных исследований, слишком низка для создания прототипов устройств, поэтому проблема повышения эффективности накачки имеет первостепенную важность. В то же время для обработки одиночных фотонов необходимо направить излучение азотной вакансии в нужном направлении, разместив рядом антенну, настроенную на её длину волны излучения. Привлекательным вариантом такой селективной антенны является использование плазмонного резонатора [3]. Эффективное взаимодействие локализованного плазмона с внешним электрическим полем обеспечит необходимую накачку, при этом значительно усилив падающее поле, таким образом, обеспечивая пространственную селективность возбуждения. Подстраивая частоту плазмонного резонанса в антенне под характерное излучение N-V центра, можно добиться увеличения скорости спонтанного излучения за счёт эффекта Пёрселла [4], таким образом, существенно повышая скорость передачи информации. Наконец, конструирование плазмонных мод системы излучающий центр с антенной + нановолновод в виде плазмонной полоски позволит обеспечить передачу сигнала в виде плазмонного возбуждения, уменьшая размер устройства до субволновых размеров.

В данной работе мы предлагаем теоретический анализ плазмонных наноантенн для алмазной частицы, содержащей N-V центр. Приведённые результаты получены методом численного моделирования с использованием дискретной аппроксимации дипо-

лями [5]. В рамках этого подхода объект представляется в виде массива точечных диполей, поляризуемость которых задаётся через диэлектрические постоянные соответствующих материалов. Затем с большой точностью численно решается задача о рассеянии света на такой системе диполей.

Самым простым вариантом создания плазмонного резонатора является нанесение металла, например, золота непосредственно на поверхность алмаза, формируя структуру типа ядро-оболочка (core-shell). Как известно, в такой структуре положение плазмонного резонанса существенно зависит как от материалов, так и от отношения размера диэлектрического ядра и толщины металлической оболочки [6]. Нами проведены расчёты для сферических алмазных частиц с размерами, характерными для получаемых детонационным способом [7], с золотой оболочкой различной толщины. На Рис. 1 приведены спектры фактора поглощения алмазных шариков диаметром  $d = 4\div 10$  нм, покрытых слоем золота толщиной 2 нм. Видно, что с увеличением размера ядра плазмонный резонанс смещается в длинноволновую область из-за соответствующего увеличения размеров золотой сферы. Длина волны резонанса для  $d=10$  нм равна 620 нм, что близко к бесфононной линии азотной вакансии (637 нм). На Рис.2 показаны спектры поглощения для частицы с постоянным диаметром  $d=8$  нм с оболочкой золота толщиной 1-6 нм. Видно, что имеет место обратная зависимость: чем толще плёнка золота, тем больше сдвиг в коротковолновую область. По-видимому, это связано с взаимодействием плазмонных мод на внутренней и внешней поверхностях металлической сферы.

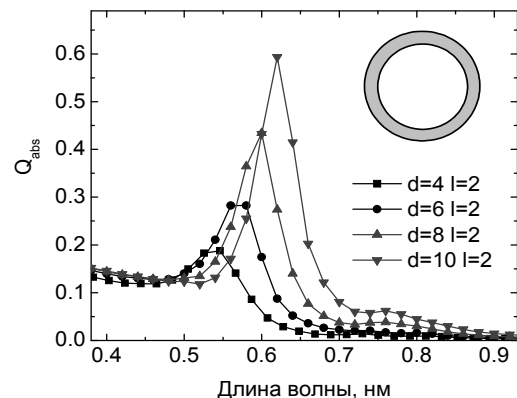


Рисунок 1 - Спектры поглощения для сферических алмазных частиц диаметром  $d=4\div 10$  нм, покрытых плёнкой золота толщиной  $l=2$  нм

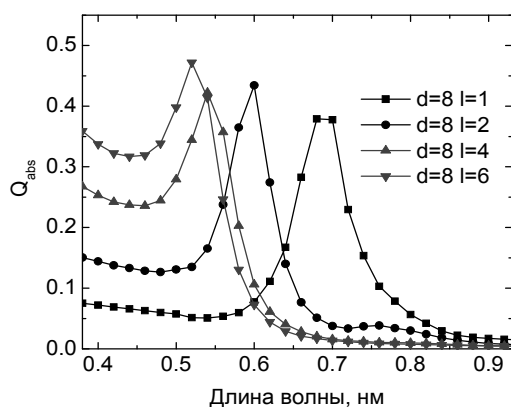


Рисунок 2 - Спектры поглощения для сферических алмазных частиц диаметром  $d=8$  нм, покрытых плёнкой золота толщиной  $l=1-6$  нм

Таким образом, с помощью имеющихся параметров – размера наноалмазного ядра и толщины золотой оболочки – можно добиться настройки плазмонного резонанса на излучение N-V центра.

Для изучения системы, включающей как излучательный центр с антенной, так и плазмонопровод, мы исследовали модель, состоящую из алмазной частицы с оболочкой, расположенной на металлическом диске. Модель схематично представлена на вставке на Рис. 3. В такой конфигурации симметрия объекта понижается, что приводит к снятию вырождения по поляризации при падении света под углом к оси симметрии. В численном эксперименте этот угол был выбран равным  $45^\circ$ . Результаты моделирования для алмазного шара с  $d=10$  нм, покрытого 2 нм золота и расположенного на диске диаметром 14 нм и высотой 4 нм, представлены на Рис. 3.

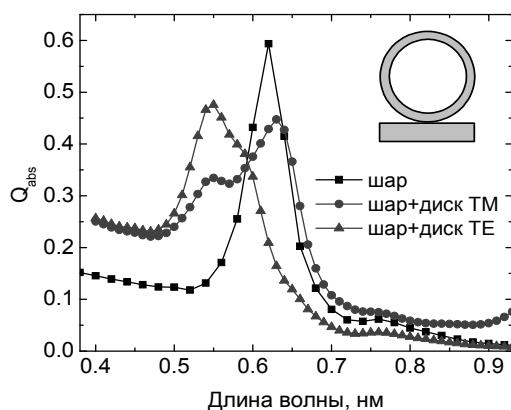


Рисунок 3 - Спектры поглощения для сферических алмазных частиц диаметром  $d=10$  нм, покрытых плёнкой золота толщиной  $l=2$  нм, расположенных на диске золота диаметром 14 нм и высотой 4 нм, для различных поляризаций падающего света. Для сравнения также приведён спектр частицы без диска

Видно, что снятие вырождения привело к расщеплению плазмонных мод, при этом наряду с уже имевшимся резонансом на 620 нм появился более коротковолновый пик на 550 нм. Таким образом, можно добиться существования нескольких плазмонных мод, управляя резонансами за счёт геометрии системы. Если настроить более длинноволновую плазмонную моду в резонанс с излучательным центром, то возможно осуществлять накачку центра по одному каналу и сбор сигналу по другому, используя один и тот же резонатор. Кроме того, как демонстрирует Рис.3, различным поляризациям падающего света могут соответствовать различные резонансные длины волн. Эта чувствительность к поляризации испускаемого фотона может быть использована для реализации кубита, состояниями 0 и 1 которого являются соответственно ортогональные поляризации испускаемого фотона, детектируемого той же плазмонной антенной. Однако, в описанной системе отношение поглощения для ТЕ и ТМ поляризаций невелико, поэтому для использования этого эффекта геометрию плазмонного резонатора требуется оптимизировать.

Другим вариантом резонатора является металлическая капля индия, расположенная на подложке вблизи наноалмаза. Массив таких капель мы можем получить при нанесении металла (индия или галлия) на поверхность методом молекулярно-лучевой эпитаксии [8]. Последующее размещение алмазных частиц рядом с каплями, сначала с помощью атомно-силового микроскопа - для обнаружения эффекта в единичных парах, а затем, например, методом лазерного испарения из суспензии [9] с плотностью комплексов  $10^7 - 10^{10}$  см<sup>-2</sup> позволяет говорить о новом варианте метаматериала (активной среды) с высокой оптической эффективностью. Ранее мы исследовали металлические капли, полученные этим методом [8], и показали, что они могут быть эффективно использованы для конструирования плазмонных мод [10]. Капля, представляющая собой сегмент шара, и падающая волна света схематически представлены на вставке на Рис. 4. На Рис.4 приведены спектры поглощения для капли индия с высотой 40 нм и диаметром основания 350 нм для ТЕ поляризации для различных углов падения  $\theta$ . Наличие алмазной частицы - диэлектрического шара рядом с массивной каплей слабо влияет на её плазмонные резонансы, поэтому на данном этапе присутствие частицы не учитывалось.

Видно, что имеется набор резонансных длин волн, причём интенсивность резонанса значительно зависит от угла падения света. Длина волны 620 нм, как уже было отмечено, близка к излучению азотной вакансии, а 480 нм может быть использована для накачки, например, аргоновым лазером. На Рис.5 приведены угловые зависимости поглощения на резонансных длинах волн, полученных из Рис.4 для ТЕ и ТМ поляризаций.

При увеличении угла падения поглощение ТМ волны значительно падает, в то время как поглощение ТЕ волны увеличивается, так что, например, для угла  $75^\circ$  отношение поглощения ТЕ и ТМ волны составляет  $4/0.4=16$  раз! Столь существенное отличие



в интенсивности обеспечивает, таким образом, селективность наноантенны в виде капли по поляризации.

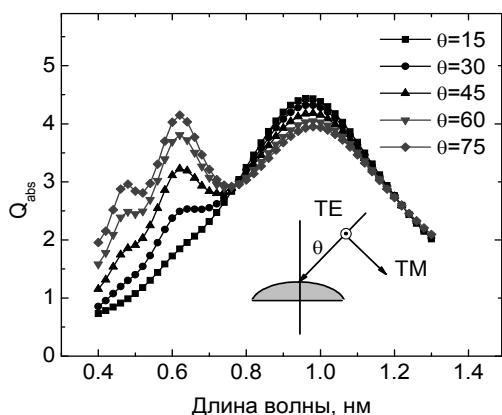


Рисунок 4 - Спектры поглощения капли индия высотой 40 нм и диаметром основания 350 нм для TE поляризации

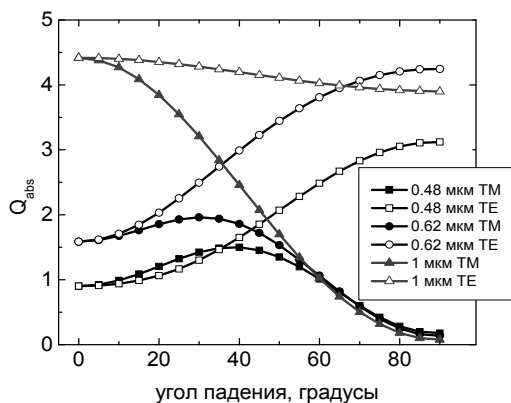


Рисунок 5 – Угловая зависимость поглощения на резонансных длинах волн, полученных из Рис.4 для TE и TM поляризаций

В данной работе мы исследовали плазмонные наноантенны для алмазных частиц, содержащих N-V центр в виде золотой оболочки вокруг алмазного ядра и металлической капли. Показано, что с помощью изменения размера наноалмазного ядра и толщины золотой оболочки можно добиться настройки плазмонного резонанса на излучение N-V центра. При включении в систему контакта в виде диска произошло снятие вырождения и появилась новая резонансная длина волны, которая может быть использована для накачки центра. Также в качестве резонатора была предложена металлическая капля, которая обеспечивает селективность по поляризации, необходимую для приложений в квантовой информатике.

## Литература

1. Beveratos, A. et al. // Phys. Rev. Lett. – 2002 – V.89. – P. 187901.
2. Aharonovich I., Greentree A.D., Prawer S. // Nature Photonics – 2011 – V.5. – P. 397–405
3. Choy J.T., Hausmann B.J.M., Babinec T.M. et al. // Nature Photonics. – 2011. – V. 5. – P. 739-743.
4. Purcell E.M. // Phys. Rev. – 1946. – V.69. – P. 681.
5. Draine B.T., Flatau P.J. // J. Opt. Soc. Am. A – 1994. - V. 11. – P. 1491-1499.
6. Jain P.K., El-Sayed M.A. // Nano Lett. – 2007 – V.7.- №9. – P. 2854–2858.
7. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И., Петров Е.А. // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т.20. – №5. – С. 100-104.
8. Lyamkina A.A., Dmitriev D.V., Galitsyn Yu.G. et al. // Nanoscale Res Let. – 2011 – V.6. – P. 42-47.
9. Karmenyan A., Perevedentseva E., Chiou A., Cheng C.-L. // Journal of Physics: Conference Series - 2007 – V.61. – P. 513–517.
10. Lyamkina A.A., Moshchenko S.P. Proceedings of International Nano-Optoelectronic Workshop (iNOW'2011), July 24-August 5, St. Petersburg, Russia – Wurzburg, Germany, p. 112.

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ «КИСЛОРОД - АЗОТ» ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

А.П. Ильин, Л.О. Рюм

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: genchem@mail.ru

Исследование реакционной способности как отдельных газов  $O_2$  и  $N_2$ , так и их смесей актуально: газы широко используются в промышленных технологиях, они участвуют в дыхательных и в других биологических процессах [1]. Азот используется в качестве защитной среды в производстве алюминия, титана, ванадия и других металлов, а также в органическом синтезе. Азот и кислород участвовали в формировании атмосферы Земли и в трансформировании природных материалов [2]. Эти элементы и их реакционную способность необходимо изучать при исследовании химии планетных атмосфер. Реакционная способность порошкообразного Al изучена достаточно хорошо в связи с его использованием в ракетных топливах и в пиротехнике [3].

Отсутствие интереса к проблеме высокотемпературного связывания азота воздуха обусловлено устоявшейся точкой зрения, допускающей возможность образования нитридов в качестве лишь промежуточных веществ, но обязательно доокисляющихся до оксидов [4]. Действительно, согласно термодинамическим расчетам окисление алюминия в воздухе должно протекать до оксида [4]. Тем не менее, в цикле экспериментальных работ установлено присутствие самостоятельных фаз нитридов металлов, бора и кремния в продуктах сгорания порошков алюминия, титана, циркония, сплава цинк (80 % циркония), бора и смесей нанопорошка алюминия с простыми веществами (углерод, кремний, и др.), с оксидами (титана, циркония, гафния, тантала) и солями (силикатами, карбонатами, фосфатами) [5]. Содержание нитридов в продуктах сгорания составляло от 30 до 80 мас. %: как правило, нитриды были представлены 100 %-ными рефлексам на рентгенограммах, как в случае продуктов сгорания нанопорошка алюминия (рисунок 1). Стабилизация нитридов в воздухе объяснялась кинетическим торможением процесса окисления нитридов кислородом, который термодинамически разрешен [4]. Предложенный ранее механизм образования нитрида алюминия был разработан в соответствии с состоянием системы Al-O-N с ростом температуры и позволял объяснить образование нитрида и его стабилизацию, а также колебательные высокотемпературные процессы при горении [6]. В то же время, некоторые экспериментальные результаты с помощью этого механизма не могли быть объяснены, например, отсутствие нитевидных кристаллов при сгорании порошков титана и циркония [5], преимущественное химическое связывание азота воздуха на промежуточных стадиях горения: соотношение нитрида и оксида алюминия в них составляло 5,5:1 [6].

Процесс горения порошкообразных металлов, как правило, протекает в две стадии: низкотемпературную (до 1200 °С) с многократным прохождением тепловых волн по образцу и высокотемпературную

(2200-2200 °С), характеризующуюся колебательными процессами: повышением и понижением скорости прироста массы и соответствующим увеличением и снижением яркости свечения образца [7].

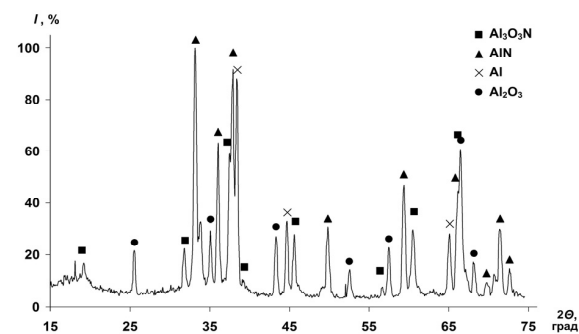


Рисунок 1 - Рентгенограмма продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе

При прерывании горения на первой и второй стадиях установлено, что химическое связывание азота воздуха происходит на высокотемпературной стадии. Если предположить, что при повышении температуры реакционная способность кислорода и азота должна расти симбатно, то должен образовываться гомогенный продукт – оксинитрид (например,  $Al_3O_3N$ ) [8].

Анализ продуктов сгорания позволил сделать следующее заключение. Для формирования самостоятельной кристаллической фазы нитридов необходимо, чтобы выполнялись следующие условия: взаимодействие алюминия должно происходить только с азотом, а не с кислородом, и протекать в определенном объеме пространства, в течение определенного времени, т.е. должно быть локализовано. Это действительно имеет место при горении и экспериментально подтверждено. Прерывание горения нанопорошка алюминия при высокой температуре показало, что на этой стадии достигается превышение выхода нитрида над выходом оксида в 5,0...5,5 раз [8]. Возможность протекания процесса в режиме фильтрационного горения с образованием фаз нитридов также была проверена экспериментально. Нанопорошок алюминия помещали в кварцевую трубку и сжигали в потоке воздуха. В продуктах сгорания содержание нитрида алюминия снизилось лишь на 2 мас. %, т.е. в условиях сжигания в свободнонасыпанном виде при свободном доступе воздуха и в течение достаточно длительного времени (1-2 мин) фильтрационного горения не наблюдалось. Специально анализировали различные слои продуктов сгорания в протяженных образцах и также не обнаружили признаков фильтрационного горения. Скорость горения в воздухе нанопорошка алюминия и выход нитрида алюминия слабо зависят от давления [9].

Таким образом, косвенными экспериментальными результатами установлено, что формирование нитридов при горении происходит не обязательно из газовой фазы: тугоплавкие нитриды титана, циркония и других металлов образуются по реакции газ-твердое тело с сохранением размеров и других признаков исходного металла. Также подтверждением снижения реакционной способности кислорода является сам факт образования нитридов при высокотемпературном горении и преимущественное химическое связывание азота воздуха, на что указывает соотношение  $[AlN]:[Al_2O_3]$ , достигающее 5,5:1 в промежуточных продуктах.

Целью настоящей работы являлось физико-химическое обоснование высокотемпературного химического связывания азота при горении нанопорошка алюминия в воздухе на основании исследования реакционной способности азота с кислородом при высоких температурах.

Для достижения цели в работе использовали метод дифференциального термического анализа (ДТА), в котором нагрев образцов нанопорошка алюминия происходит до начала его реакции и последующего саморазогрева за счет тепла химической реакции. В этом случае использовали модельные смеси газов: аргон + кислород (18 об. %), азот + кислород (18 об. %) и чистый азот. Смеси газов готовили путем добавления газа из баллона с более высоким давлением в баллон с более низким давлением. Расчет проводили по уравнению Менделеева-Клапейрона.

Для повышения чувствительности метода ДТА в работе использовали относительно большие навески нанопорошка алюминия (~ 50 мг). При большей массе навески достигается более высокая температура, что приводит к нежелательным последствиям: сгоранию платинового тигля, взаимодействию паров алюминия с алундовым тиглем и его разрушению и т. д. Для исследования использовали дериватограф Q-1500D, нагрев образца нанопорошка со скоростью 10 град/мин проводили в потоке смесей газов.

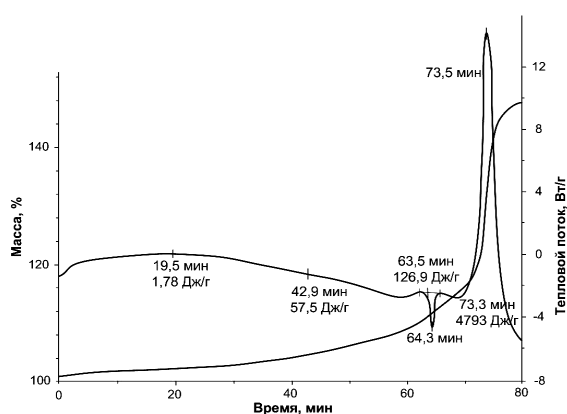


Рисунок 2 - Термограмма нанопорошка алюминия в атмосфере азота (масса образца – 10 мг, скорость нагрева – 10 град/мин)

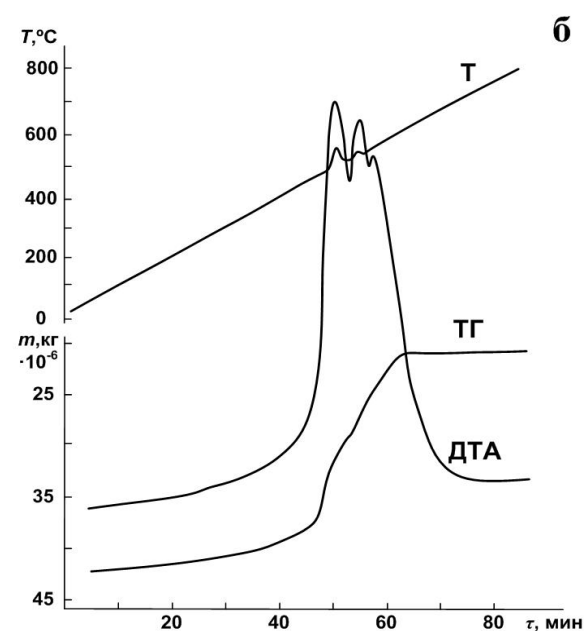
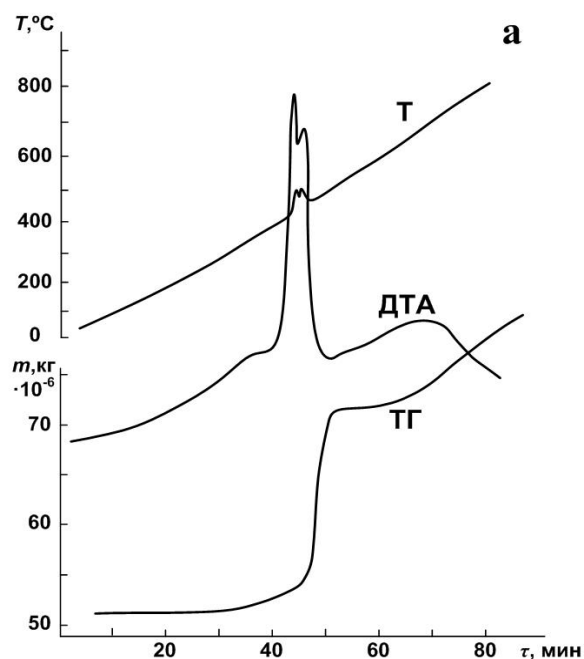


Рисунок 3 - Дериватограммы нанопорошка алюминия в смесях кислорода с аргоном и с азотом (скорость нагрева – 10 град/мин, ТГ – 50 мг, ДТА – 1/15):

а) смесь с аргоном, содержание кислорода 18 об. %, масса образца – 50,4 мг, степень окисленности образца – 41,9 %;

б) смесь с азотом, содержание кислорода 18 об. %, масса образца – 49,9 мг, степень окисленности образца – 41,1 %

Для получения продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе готовили навески исходного нанопорошка массой 2-4 г и инициировали их горе-

ние с помощью нихромовой спирали, нагреваемой электрическим током.

### I. Реакционная способность азота

Процесс нагревания проводили в ячейке термоанализатора SDT Q 600 в потоке азота осч. Термограмма нанопорошка алюминия приведена на рисунке 2.

### II. Реакционная способность кислорода

Горение нанопорошков алюминия в чистом кислороде сопровождается взрывом, поэтому для снижения скорости горения в экспериментах использовали смеси кислорода (18 об. %) с аргоном и кислорода (18 об. %) с азотом. Дериватограммы представлены на рисунке 3.

Согласно полученным результатам, процесс окисления нанопорошка кислородом в смеси с аргоном протекал быстрее, чем в смеси с азотом, что заметно по скорости прироста массы (ТГ зависимости, рисунок 3 а, б). В то же время, в обоих случаях на дериватограмме наблюдали колебательные процессы при высокой температуре. Длительность одного колебательного цикла не превышала 4 мин, всего наблюдали максимально 5 циклов.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что неплавное изменение реакционной способности смесей кислорода с аргоном и с азотом (воздух) (рисунок 3 а, б) связано только с участием кислорода, а для азота без кислорода процесс взаимодействия протекал плавно (рисунок 2). Участие аргона в процессе горения маловероятно [11].

### Обсуждение

Азот при нормальных условиях химически инертен и не взаимодействует с металлами, за исключением лития, с которым уже при комнатной температуре образует нитриды. В молекуле азота имеет место тройная связь:  $\sigma$ - и две  $\pi$ -связи. Особенностью структуры молекулы азота является высокая поляризуемость химической связи: две  $\pi$ -связи, характеризующиеся областями с повышенной электронной плотностью, находящейся вне прямой, соединяющей ядра атомов, легко поляризуются под действием реагентов. Поэтому по отношению к электрофильным реагентам связь  $N \equiv N$  неустойчива, что подтверждает высокое поляризующее действие ионов  $Li^+$ , приводящее к образованию нитридов при комнатной температуре [1].

Известно, что реакционная способность кислорода при стандартных условиях высока и связана с особенностями электронной структуры молекулы  $O_2$  [12]. Молекула кислорода в условиях, близких к стандартным, является бирадикалом, т. е. парамагнитна, порядок связи равен 2. Радикалы обладают высокой реакционной способностью: их химическое взаимодействие протекает при низкой энергии активации. Поэтому кислород в стандартных условиях имеет преимущество в реакционной способности перед молекулой азота, к тому же энергия разрыва связи в молекуле  $O_2$  составляет 493 кДж/моль, что в 2 раза меньше энергии диссоциации молекулы  $N_2$  (940 кДж/моль), порядок связи в которой равен 3. Даже при 3000 °С степень диссоциации молекул азота достигает всего 0,1 %.

В настоящей работе в качестве гипотезы предложено обоснование высокотемпературного химического связывания азота воздуха с формированием и стабилизацией фазы нитрида алюминия, исходя из общих представлений о реакционной способности веществ. В общем виде скорость (константа скорости) химической реакции зависит от температуры, энергии активации и энтропии активации следующим образом [1, 4, 13]:

$$k = Z \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$$

где  $Z$  – в первом приближении общее число столкновений между молекулами;  $E_a$  – энергия активации;  $\Delta S_a$  – энтропия активации;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Это уравнение отражает вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь энергию, достаточную для взаимодействия ( $e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$ ) и вероятность столкнувшихся молекул в благоприятной для реакции ориентации в момент соударения ( $e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$ ). Схема, отражающая взаимодействие нанопорошка алюминия с кислородом в триплетном и синглетном состояниях, приведена на рисунке 5.

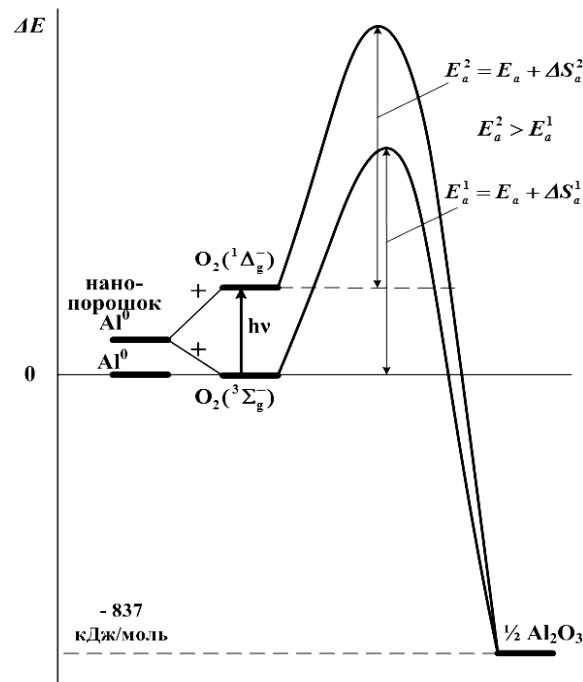
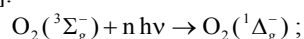


Рисунок 4 - Схема предполагаемых процессов окисления нанопорошка алюминия кислородом в синглетном и триплетном состояниях

Молекула кислорода при действии электромагнитного излучения и высоких температур может переходить из парамагнитного триплетного состояния  $O_2(3\Sigma_g^-)$  в синглетное состояние  $O_2(1\Delta_g^-)$ , вероятно, таким образом, энтальпия кислорода возрастает, с чем многие ученые связывают понижение энергии активации в реакциях с участием синглетного ки-

слорода [14]. Но перевод кислорода из триплетного состояния в синглетное – это перевод его из валентно-активного состояния в неактивное [13], что повышает энтропию активации [15] и в целом энергию активации реакций с участием синглетного кислорода (рисунок 5). Как установлено, время жизни синглетного кислорода при комнатной температуре превышает десятки минут [16]. В условиях горения время жизни синглетного кислорода сокращается и составляет ~ 2 мин (рисунок 4), что достаточно для осуществления реакции нанопорошка алюминия с азотом без участия кислорода при высоких температурах. Вероятно, что при высоких температурах квантовые химические запреты на прямой переход триплетного кислорода в синглетное состояние снимаются [17]. Следовательно, формирование нитридов происходит при фотохимической дезактивации кислорода его переводом в синглетное (неактивное) состояние, характеризующееся увеличением энтропии активации [17]. Таким образом, собственное излучение горящего образца, сопровождающее процесс горения, снижает активность кислорода, а азот взаимодействует при высокой температуре в соответствии с его реакционной способностью (рисунок 2) [12]:



Состояние  $\text{O}_2(^1\Delta_g^-)$  вырождено и характеризуется временем полураспада 72 мин в условиях близких к стандартным [16]. Таким образом, дезактивация кислорода за счет излучения горящего нанопорошка продолжительна и охватывает значительный объем окружающего воздуха.

### Выводы

1. Реакционная способность кислорода и азота воздуха при 1800...2400 °С изменяется за счет фотохимической дезактивации кислорода – триплет-синглетного перехода и снижения его реакционной способности (переход в валентно-неактивное состояние). В то же время, реакционная способность азота воздуха с повышением температуры плавно возрастает, и он взаимодействует с алюминием, образуя нитриды. Содержание нитридов в конечных продуктах сгорания алюминия в воздухе составляет 40...80 мас. %.
2. Предлагаемый механизм образования и стабилизации нитридов в воздухе, включающий стадию фотохимической дезактивации кислорода, позволяет объяснить имеющийся экспериментальный материал по формированию кристаллических фаз нитридов при высоких температурах и не противоречит законам термодинамики.

### Литература

1. Новое в химической фиксации азота: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Чатта, Л. Камара Пины, Р. Ричардса. – М.: Мир. - 1983. – 304 с.
2. Ильин А.П. О возможности образования нитридов в геохимических процессах // Геохимия. – 1993. – № 9. – С. 1371–1374.

3. Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кашпоров Л.Я. Основные характеристики горения. – М.: Химия, 1977. – 320 с.

4. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19. – № 3. – С. 22–29.

5. Амелькович Ю.А. Синтез керамических прекурсоров сжиганием в воздухе смесей порошков, активированных нанопорошками алюминия, железа и меди: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Томск, 2008. – 19 с.

6. Толбанова Л.О. Синтез керамических нитридосодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками вольфрама и молибдена и порошком хрома: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск. - 2007. – 19 с.

7. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 2. – С. 71–72.

8. Ильин А.П., Толбанова Л.О., Мостовщиков А.В. Состав промежуточных продуктов горения нанопорошка алюминия в воздухе // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 3. – С. 19–24.

9. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельта-план. - 2008. – 382 с.

10. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Сборник: Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина – М.: Химия. - 1983. – С. 6–46.

11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, В.Н. Кондратьев и др. – М.: Наука. - 1974. – 351 с.

12. Физическая энциклопедия. Т. 1 / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия. - 1988. – С. 32.

13. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности (свободные радикалы и цепные реакции). – М.: Изд-во Академии наук СССР. - 1958. – 686 с.

14. Адаменков А.А., Выскубенко Б.А., Ильин С.П., Круковский И.М. Исследование генератора синглетного кислорода с закрученным аэрозольным потоком // Квантовая электроника. – 2002. – Т. 32. – № 6. – С. 490–494.

15. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. – М.: Наука. – 1976. – 192 с.

16. Schweiter C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chemical Review. – 2003. – V. 103 (5). – P. 1685–1787.

17. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул / Под ред. проф. В.Н. Татевского. – М.: Мир. - 1969. – 772 с.

# ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НП АІ В ВОЗДУХЕ

*А.В. Мостовщиков*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30  
e-mail: pasembellum@mail.ru

## I. Введение

Согласно существующим представлениям [1], формирование самостоятельной кристаллической фазы нитрида алюминия предполагает взаимодействие алюминия только с азотом, в определенном объеме в течение короткого времени в присутствии кислорода.

Процесс формирования нитрида алюминия при горении в воздухе является неравновесным и протекает в условиях теплового взрыва, поэтому интерес представляло изучить фазообразование продуктов сгорания под влиянием внешнего воздействия. Стабилизация нитрида может быть связана с кинетическим торможением диффузии кислорода через слой нитрида: термодинамически разрешенного процесса окисления нитрида алюминия кислородом воздуха. Ранее выполненные термодинамические расчеты показали [2], что нитрид алюминия может образовываться в качестве промежуточного продукта при горении порошкообразного алюминия, но он должен доокисляться кислородом воздуха и не сохраняться в конечных продуктах.

Ранее было установлено, что при горении нанопорошка алюминия в однородном постоянном магнитном поле в открытом алундовом тигле в условиях теплового взрыва в атмосфере воздуха формируются монокристаллы нитрида алюминия гексагонального габитуса [3].

Целью работы являлось экспериментальное исследование образования кристаллических фаз нитрида алюминия различной микрокристаллической структуры в условиях теплового взрыва без внешнего воздействия и в неоднородном постоянном магнитном поле.

## II. Методики экспериментов

В работе использовали нанопорошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводника в инертной среде [2]. Нанопорошок алюминия представляет собой совокупность сферических частиц, распределение которых близко к нормально-логарифмическому с максимумом 120 нм.

В пассивированном малыми добавками воздуха нанопорошке алюминия содержание металлического алюминия составляет 88 мас. %, содержание оксидов и гидроксидов максимально достигает 6 мас. %, общее содержание ад- и абсорбированных газов составляет около 6 мас. %. При этом содержание металлических примесей (железо, марганец, медь) не превышает 0,3 мас. %. Насыпная плотность исследуемого образца нанопорошка алюминия равна

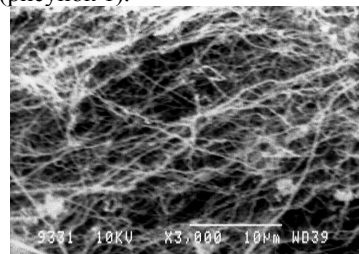
0,2 г/см<sup>3</sup>. Горение нанопорошка алюминия легко инициируется с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали, и его горение протекает в две стадии [4]. Непассивированный нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне [5], пирофорен при нагревании взаимодействует практически со всеми известными веществами.

Для исследования влияния температуры на формирование продуктов сгорания нанопорошок алюминия помещали в алундовые тигли объемом 20 см<sup>3</sup>. Это способствовало формированию направления теплоотвода от поверхности горящего образца преимущественно в вертикальном направлении – вдоль восходящего конвективного потока воздуха, нагретого поверхностью горящего образца. В то же время, горение в тигле способствовало сохранению тепла внутри тигля.

Для проверки влияния внешних факторов (магнитного поля, температуры и т.п.) на процесс кристаллизации продуктов сгорания образцы нанопорошка алюминия сжигали на керамической подложке между двумя магнитами. В этом случае для создания неоднородного магнитного поля в работе использовали систему из двух постоянных магнитов Fe-Nd-B (напряженность поля 1800 эрстед), разделенных воздушным зазором 50 мм. Для придания конструкции механической прочности, притягивающиеся магниты были разделены двумя вставками из диэлектрического материала.

## III. Результаты экспериментов

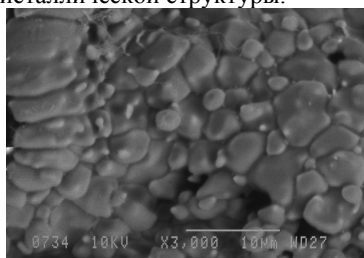
При сжигании образца НП АІ в виде конической навески на подложке основную долю продукта составляли тонкие нитевидные кристаллы, состоявшие из нанокристаллитов толщиной менее 100 нм и длиной до 30 мкм (рисунок 1).



*Рисунок 1 - Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в воздухе на подложке без воздействия магнитного поля*

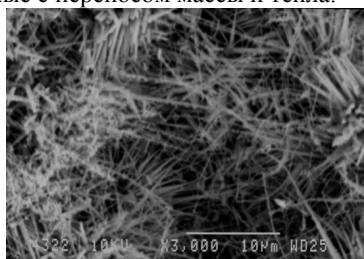
При сжигании нанопорошка алюминия в алундовом тигле конечные продукты представляли собой неограниченные кристаллиты с характерными размерами

от 1 до 5-8 мкм (рисунок 2). При этом кристаллиты разделены поверхностью раздела, и лишь у небольшого количества имелись признаки начала формирования кристаллической структуры.



*Рисунок 2 - Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле без воздействия магнитного поля*

При сгорании НП Al в виде конической навески между двумя постоянными магнитами конечные продукты представляли собой многоуровневые ориентированные висеры, направленные в различных направлениях, исходящих из нескольких центров (рис. 3). Вероятно, на процесс формирования нитевидных кристаллов оказали сильное влияние потоки, связанные с переносом массы и тепла.



*Рисунок 3 - Микрофотография продуктов сгорания свободно насыпанного нанопорошка алюминия при воздействии неоднородного магнитного поля*

При сжигании нанопорошка алюминия в алундовом тигле, помещенном в неоднородное магнитное поле, происходило формирование вытянутых ограниченных кристаллов нитрида алюминия (рисунок 4). Монокристаллы имели изогнутую форму, и состояли из нескольких линейных участков. Диаметр этих кристаллов составлял 4 мкм, а длина линейной части кристалла составляла 16 мкм.



*Рисунок 4 - Микрофотография продуктов сгорания нанопорошка алюминия в алундовом тигле при воздействии неоднородного магнитного поля*

Более тонкие кристаллы (диаметром менее 1 мкм) не имеют огранки. Зависимость степени ограниченности микрокристаллов можно проследить на рис. 4:

игольчатый кристалл по мере увеличения его толщины приобретает огранку и при толщине около 4 мкм принимает окончательную шестигранную форму.

Согласно полученной термограмме от 20 до 475 °C наблюдалось плавное снижение веса образца с максимальной скоростью  $1,90 \cdot 10^{-3}$  мг/мин, но при дальнейшем повышении температуры до 1000 °C наблюдался плавный рост веса образца на 0,13 мас. %.

#### IV. Заключение

Фактором, активно действующим на процесс кристаллизации, наряду с температурой, является магнитное поле: в постоянном однородном магнитном поле в условиях теплового взрыва синтезированы монокристаллы нитрида алюминия, а в неоднородном магнитном поле монокристаллы вытянутой формы с характерной линейной частью 16 мкм. Сжигание нанопорошка алюминия в тех же условиях (образец в виде конической навески, сжигание в алундовом тигле, равная масса сжигаемого образца), но без действия постоянного магнитного поля, не приводит к формированию хорошо ограниченных кристаллических структур. Предполагаемый процесс формирования монокристаллов в условиях теплового взрыва связан со стабилизацией заряженных или парамагнитных промежуточных продуктов горения и увеличением времени их жизни в постоянном магнитном поле.

#### Литература

1. Ильин А.П., Громов А.А., Толбанова Л.О. Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния // Фундаментальные исследования. – 2008. - № 4. – С. 13-18.
2. Боборыкин В.М., Гремячкин В.М., Истратов А.Г. и др. О влиянии азота на горение алюминия // Физика горения и взрыва. - 1983. - № 3. - С. 22-29.
3. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Толбанова Л.О. Рост монокристаллов нитрида алюминия в условиях теплового взрыва // Письма в ЖТФ, 2011 - Т. 37. - Вып. 20. – С. 49-53.
4. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / под ред. Ильина А.П., Томск: изд-во Том. политех. ун-та, 2005. -148 с.
5. Ильин А.П., Проскуровская Л.Т. Двухстадийное горение ультрадисперсного порошка алюминия на воздухе // Физика горения и взрыва. 1990. - Т. 26.- № 2. - С. 71-72.

## ПАРАМЕТРЫ УГЛЕРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ВЧ ДУГИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Г.Н. Чурилов<sup>1,2,3</sup>, И.В. Осипова<sup>1,2</sup>, В.А. Лопатин<sup>1</sup>, А.Л. Колоненко<sup>1,3</sup>, Г.А. Глущенко<sup>1,3</sup>,  
Т.А. Леонова<sup>2</sup>, И.А. Дубинина<sup>2</sup>, К.О. Новикова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт Физики им. Л.В. Киренского СО РАН

660036, г.Красноярск, ул. Академгородок 50, факс: (3912) 43-89-23; e-mail: churilov@iph.krasn.ru

<sup>2</sup>Сибирский Федеральный Университет

660036, г. Красноярск, ул. акад Киренского, 28; факс: (391)291-29-67; e-mail: dir\_efir@sfu-kras.ru

<sup>3</sup>ГОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева»  
660049, г. Красноярск, ул. Ады Лебедевой, 89, (3912) 43-89-23; e-mail: churilov@iph.krasn.ru

В плазме дугового разряда можно получать различные структурные и аллотропные формы углерода: турбостратный графит, частицы со структурой ядро – оболочка, нанотрубки и фуллерены. Хорошо известен синтез фуллеренов в плазме дугового разряда при низком давлении, который был открыт В. Кретчером с соавторами [1]. Менее известен способ их получения в плазме высокочастотной (ВЧ) дуги атмосферного давления, которая подробно описана в работе [2].

Спектральные характеристики фуллереновой плазмы низкого давления, полученные многими исследователями, показали, что при синтезе фуллеренов основную роль играют молекулы  $C_2$  [3]. Мы исследовали эмиссионные спектры плазмы фуллереновой ВЧ дуги атмосферного давления. Излучение плазменной струи от области, находящейся на расстоянии 45 мм от плоскости внешнего электрода, в диапазоне 340–640 нм регистрировалось монохроматором-206 с ПЗС матрицей, рисунок 1. Спектр излучения области плазмы находящейся на расстоянии 60 мм отличается от приведенного спектра только интенсивностью наблюдаемых полос.

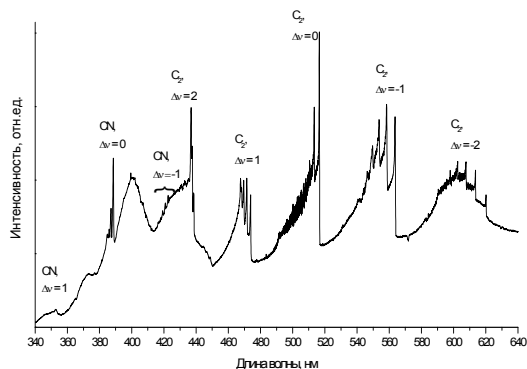


Рисунок 1 – Эмиссионный спектр фуллереновой плазмы атмосферного давления при атмосферном давлении в диапазоне 340-640 нм.

Сравнение их с известными молекулярными спектрами показывает, что все наблюдаемые полосы обусловлены молекулами CN и  $C_2$ , как и в случае фуллереновой дуги низкого давления [3].

Температура дуги определялась по интенсивностям полос CN и составила 3700 К. Концентрация электронов в плазме дуги определялась по ширине линии водорода  $\lambda=656.28$  нм и составила  $2.5 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>.

Так как факт зависимости количества образующихся углеродных структур: фуллеренов, нанотрубок и наночастиц от параметров плазмы, температуры и электронной концентрации установлен, то понятно, что изменяя давление в области остывающей углеродной плазмы, где образуются фуллерены, мы можем влиять на их образование. Действительно, уравнение Саха связывает давление, температуру и электронную концентрацию. В работе [2] был описан синтез углеродного конденсата в акустическом поле стоячей звуковой волны, которая образовывалась за счет низкочастотной (НЧ) модуляции тока ВЧ дуги. Было показано, что без модуляции выход фуллеренов – 5%, а при модуляции дуги частотой 5.3 кГц, при введении никеля – 9.4%, а без никеля – 8.4%. Введение никеля в процессе синтеза увеличивает отношение фуллеренов  $C_{60}$  к  $C_{70}$  в фуллереновой смеси на 30–35%. При получении углеродного конденсата в плазме, модулированной частотой 5.3 кГц дуги, отношение фуллеренов  $C_{60}$  к  $C_{70}$  уменьшается на 8–9%.

Далее мы модифицировали установку, дополнив ее устройством стабилизации давления гелия и электрическим фильтром. Блок стабилизации давления гелия необходим для компенсации изменения давления связанного с процессом горения дуги. Электрический фильтр введен в установку для дополнительного улавливания мелкодисперсной пылевой компоненты синтезированных продуктов. Синтез углеродной сажи проводился при токе дуги 260 А на частоте 66 кГц, давление гелия в камере составляло от 0.10 до 0.38 МПа. Скорость потока гелия – 6 л/мин.

Исследования углеродного конденсата, полученного при различных давлениях, методом рентгенофазового анализа показали, что с увеличением давления интенсивность аморфной компоненты (в диапазоне 5–28  $2\theta^0$ ) увеличивается (рисунок 2). Для сравнения фазового состава образцов на рисунке 2 представлены рентгенограммы саж, полученных при минимальном и максимальном давлениях (0.10 и 0.38 МПа, соответственно), а также для давления (0.12 МПа), соответствующего максимальному выходу фуллерена.



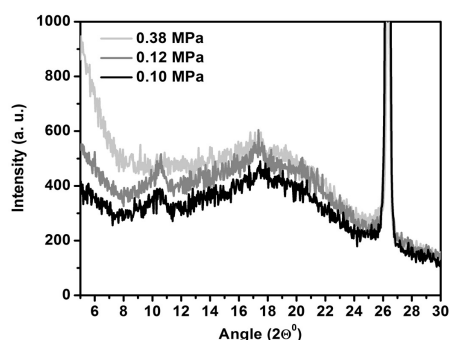


Рисунок 2 – Рентгенограмма углеродных саж, полученных при разных давлениях в области аморфного углерода

В диапазоне давления гелия в камере от 0.1 до 0.16 МПа наблюдается увеличение процентного содержания фуллеренов в углеродной саже, с максимумом 12.6 вес.% при 0.12 МПа. В диапазоне давлений 0.18–0.38 МПа содержание фуллеренов в углеродном конденсате составляет 7.2–7.0 вес.%, т.е. остается постоянным в пределах ошибки измерения. Весовое отношение фуллеренов  $C_{70}/C_{60}$  в фуллереновых смесях увеличивается с ростом давления гелия в камере и изменяется от 0.26, при давлении гелия 0.10 МПа, до 0.32 при давлении 0.38 МПа. То есть при давлении 0.38 МПа мы получаем фуллереновую смесь, содержащую  $C_{60}$  – 68,  $C_{70}$  – 22, высшие фуллерены - 10 вес.%. Описанная выше установка позволяет исследовать процессы синтеза веществ на основе углерода и, совершенно не эффективна для случая, когда требуется высокая производительность. Основная масса графита, при конденсации из плазмы, превращается в турбостратный графит (до 70%). На рисунке 3 приведена принципиальная схема установки, позволяющая переводить графит в углеродный конденсат с конверсией – 95%. В таком углеродном конденсате содержание фуллеренов находится на уровне 8–12%.

Скорость получения углеродного конденсата – 250 г/час, а соответственно фуллеренов – 25 г/час.

Таким образом, влияние НЧ модуляции на синтез фуллеренов в ВЧ дуге приводит к увеличению их содержания на 3.4 – 4.4 %, при этом отношение  $C_{60}/C_{70}$  уменьшается на 8 – 9 %.

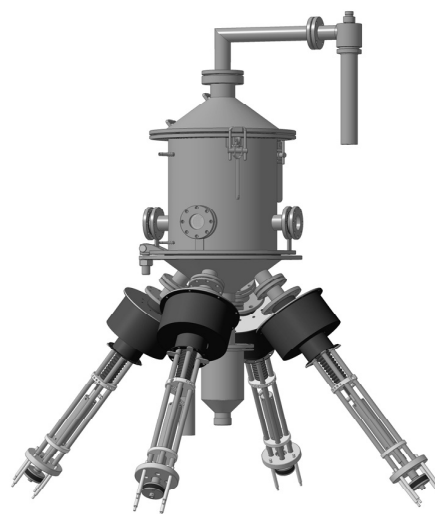


Рисунок 3 – Принципиальная схема установки.

Показано, что в углеродно-гелиевой плазме ВЧ дуги атмосферного давления, при использовании никеля в качестве катализатора содержание УНТ в углеродном конденсате составляет 48%. При давлении 0.38 МПа мы получаем фуллереновую смесь, содержащую  $C_{60}$  – 68,  $C_{70}$  – 22, высшие фуллерены - 10 вес.%. Максимальный выход фуллеренов, 12.6 вес % соответствует давлению 0.12 МПа.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарным интеграционным проектом НАН Беларуси и СО РАН № 24.

#### Литература

1. Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. and Huffman D.R. "Solid C60: a new form of carbon" // *Nature*, 1990, V.347, P. 354.
2. Чурилов Г.Н., Осипова И.В., Петраковская Э.А. "Спектральные характеристики углеродно-гелиевой плазмы ВЧ дуги с НЧ модуляцией и нанодисперсные структуры образующиеся в ней" // *V Ставеровские чтения: Труды научно-технической конференции с международным участием*. Под ред. В.Е., 2009, С 57-62.
3. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А., Дюжев Г., Каратаев В., Кругликов А. "Образование фуллеренов в дуговом разряде" // *Журнал технической физики*, 1994, Т.64, № 10, С. 76.

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПЕРМАЛЛОЯ

А.В. Изотов<sup>1</sup>, Б.А. Беляев<sup>1</sup>, П.Н. Соловьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: protoplanton@gmail.com

<sup>2</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет, 660014, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31.

В последнее время внимание многих исследователей сосредоточено на изучении процессов перемагничивания и динамики намагниченности в ферромагнитных частицах нанометрового масштаба [1]. Для такого пристального внимания ученых существует несколько причин. Прежде всего, в связи с тем, что рассматриваемые частицы имеют размеры сопоставимые с радиусом обменной корреляции и толщиной доменных границ, можно ожидать, что поведение таких объектов будет существенным образом отличаться от поведения массивных образцов. Другой причиной является то, что они представляют большой потенциальный интерес для приложений в индустрии [1-5]. Данные частицы можно эффективно использовать в качестве ячеек магнитной памяти, что особенно актуально в связи с постоянными требованиями к увеличению емкости устройств хранения информации, при создании высокочувствительных датчиков магнитного поля, различных управляемых СВЧ устройств, а также магнитоэлектронных логических устройств. Кроме того, последние достижения в литографических методах дают сегодня возможность создавать на основе таких частиц упорядоченные наноразмерные структуры с требуемой точностью и воспроизводимостью [5, 6].

Как хорошо известно, в магнитных наноразмерных дисках реализуются уникальные конфигурации распределений магнитных моментов. Одной из них является вихревое или вортексное состояние намагниченности, которое образуется в результате конкуренции магнитостатической энергии с энергией обменного взаимодействия [7]. Магнитный вихрь представляет собой закручивающееся в пространстве состояние намагниченности с магнитным моментом, направленным в плоскости диска везде, кроме центра вихря. В работе [8] показано, что в наночастицах эллиптической формы возможно существование двойной вихревой магнитной структуры, причем направления закрученности (хиральность) вихрей противоположно друг другу. Кроме того возможны и промежуточные конфигурации намагниченности, такие как  $C$ -,  $S$ -состояние и другие [7].

В данной работе мы провели численный эксперимент по изучению магнитной микроструктуры и процессов перемагничивания эллиптических наночастиц пермаллоя. Исследования проводились с помощью разработанной нами системы численного микромагнитного моделирования «HistMag» [9]. В основе этой системы лежит метод конечных разностей, а также предложенный авторами способ оптимизации моделируемой среды с помощью обобщенной матрицы взаимодействий. Это, наряду с эффективными методами расчета, позволяет исследовать ста-

тические и динамические свойства объектов с высокой детализацией [10],[11].

В настоящей работе нами были проведены исследования свойств пермаллоевой наночастицы эллиптической формы, со следующими параметрами расчетной модели: намагниченность насыщения  $M_0 = 860$  G, константа обменного взаимодействия  $A = 1.3 \times 10^{-6}$  erg/cm, параметр затухания  $\alpha = 0.01$ , при этом магнитокристаллическая анизотропия не учитывалась. Геометрические размеры частицы: число дискретных элементов  $50 \times 50 \times 1$ , размер частицы  $1000$  nm  $\times$   $500$  nm  $\times$   $40$  nm (отношение главной оси эллипса к малой 2). Следует заметить, что нами рассматривался образец больших размеров, чем в упомянутых ранее работах. Так как магнитостатическая энергия имеет дальнедействующий характер, то при увеличении линейных размеров образца ее вклад растет, и это привело к тому, что распределения намагниченности оказались значительно сложнее, а минимум плотности свободной энергии образца достигался с образованием нескольких квазидоменов. Нами были рассмотрены три случая, для которых планарное внешнее магнитное поле было приложено вдоль главных осей эллипса и под углом 45 градусов к ним.

### I. Намагничивание вдоль длинной оси эллипса

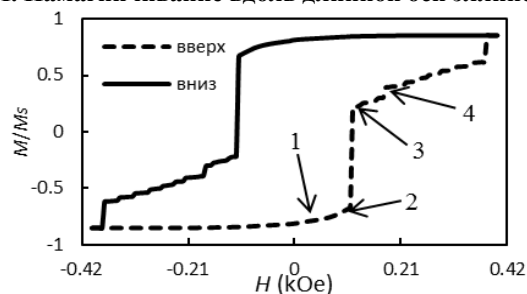


Рисунок 1 - Петля гистерезиса наночастицы пермаллоя при перемагничивании вдоль длинного направления (цифры относятся к Рисунку 2).

На рисунке 1 представлен график смоделированной петли гистерезиса для случая, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль длинной оси эллипса. Из-за наличия анизотропии формы образца это направление является осью легкого намагничивания. Важно заметить, что мы выбрали направление поля с небольшим отклонением от оси (1 градус). Наши исследования показали, что для случая, когда внешнее поле направлено точно вдоль осей эллипса, конфигурации распределения магнитных моментов образца существенным образом отличаются от конфигураций, получаемых при направлении поля, немного отклоненного от направления

осей. Вероятно, это связано с несовпадением направления поля с осями симметрии эллипса. Так как в реальных условиях эксперимента практически невозможно добиться такой точности, разумно выбрать направление поля с небольшим отклонением.

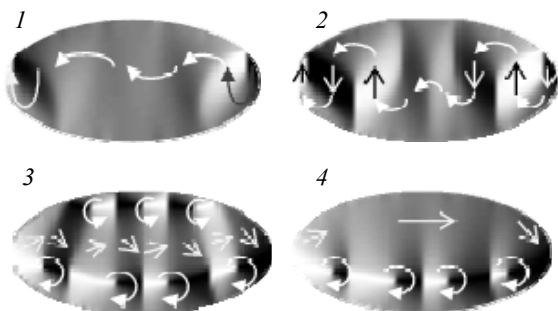


Рисунок 2 - Распределения намагниченности при различных значениях внешнего поля, приложенного вдоль легкой оси 1) волнообразная структура ( $H=20$  Oe), 2) волнообразная структура ( $H=110$  Oe), 3) структура с тремя квазидоменами и вихревыми доменными стенками (7 вихрей,  $H=115$  Oe) и 4) структура с двумя доменами ( $H=180$  Oe).

Наблюдаемые на петле гистерезиса скачки отражают переход из одного состояния намагниченности к другому. Резкость перехода связана с разрушением одной симметрии (однородной намагниченности) и формированием другой (многодоменной с вихревыми стенками). В отличие от эллипсов меньших размеров, в рассматриваемых образцах формируется три квазидомена, направление магнитных моментов в которых почти параллельно и антипараллельно главной оси эллипса. Энергетически выгодными для данных размеров эллипса оказались вихревые доменные стенки. На рисунке 2 представлены имеющие при перемагничивании место равновесные конфигурации намагниченности. Стрелками схематически показано направление магнитных моментов, контрастом – их проекция на направление вдоль короткой оси эллипса. Доменами образовавшиеся распределения можно называть только условно, так как из-за малости размеров эллипса изменение направления магнитных моментов непрерывно по всему объему образца. При увеличении внешнего магнитного поля происходит последовательное изменение магнитной микроструктуры, от практически однодоменного состояния к волнообразному распределению намагниченности. При дальнейшем увеличении поля наблюдается фазовый переход и формируется многодоменная структура, видно образование семи вихрей намагниченности. При продолжении процесса перемагничивания сначала вытесняется верхний домен, причем направление движения доменных стенок (вихрей) перпендикулярно внешнему магнитному полю. После достижения поля величины 0.4 кОе эллипс намагничен практически до насыщения.

## II. Намагничивание вдоль короткой оси эллипса

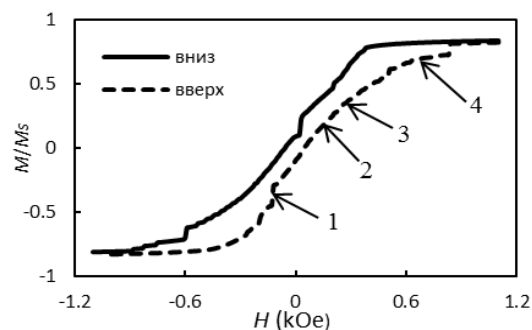


Рисунок 3 - Петля гистерезиса наночастицы пермаллоя при перемагничивании вдоль трудного направления (цифры относятся к Рисунку 4).

На рисунке 3 показана расчетная петля гистерезиса для случая, когда внешнее магнитное поле направлено вдоль короткой оси эллипса. Это направление совпадает с осью трудного намагничивания. В этом случае, после достижения критического поля образуется три вихря, два из которых закручены в одну сторону. Следует отметить асимметрию распределения намагниченности, которая появляется практически сразу с ростом внешнего поля. С увеличением поля два сонаправленных вихря сливаются в один, и образовавшиеся в итоге два вихря движутся в противоположные стороны, перпендикулярно направлению внешнего поля.

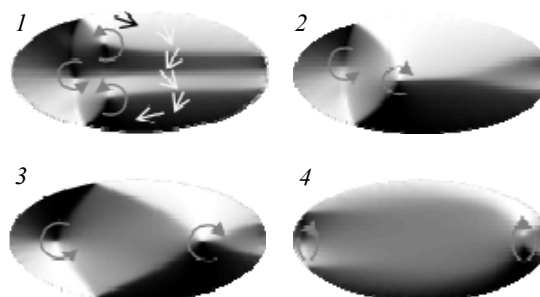


Рисунок 4 - Распределения намагниченности при различных значениях внешнего поля, приложенного вдоль трудной оси 1) структура с тремя вихрями ( $H=-130$  Oe), 2) структура с двумя вихрями ( $H=120$  Oe), 3) структура с двумя вихрями ( $H=190$  Oe) и 4) структура с со смещенными к краям вихрями ( $H=600$  Oe).

Причем скорость движения правого вихря больше, чем левого. Далее вихри смещаются к границе эллипса. После достижения значения поля  $H=0.85$  кОе, сначала правый, а затем и левый вихри «выдавливаются» из частицы и по мере дальнейшего увеличения магнитного поля, образованное С-состояние выпрямляется, вплоть до полного намагничивания образца. Этапы изменения магнитной микроструктуры показаны на рисунке 4. Контрастом

демонстрируется проекция магнитных моментов на длинную ось эллипса. Следует заметить, что величина поля насыщения при направлении поля вдоль трудной оси более чем в два раза превышает данную величину при направлении намагничивания вдоль легкой оси.

Несимметричность петли гистерезиса, предположительно, связана с тем, что максимальные значения полей, используемые при моделировании, были недостаточными для полного перемагничивания образца, и при ходе намагничивания от отрицательного поля к положительному и обратно начальные распределения были различными.

### III. Намагничивание под углом 45 градусов к осям эллипса

В дополнение к двум предыдущим случаям, мы рассмотрели промежуточное направление внешнего намагничивающего поля. На рисунке 5 изображена рассчитанная петля гистерезиса, когда внешнее магнитное поле направлено под углом 45 градусов к главным осям эллипса. При этом, как и следовало ожидать, ширина петли гистерезиса заняла промежуточное положение между рассмотренными ранее граничными случаями.

Скачки, наблюдаемые на петле гистерезиса, связаны с последовательными фазовыми переходами в распределении намагниченности образца. Причем величина скачка зависит от того, насколько сильно меняется распределение магнитных моментов при переходе.

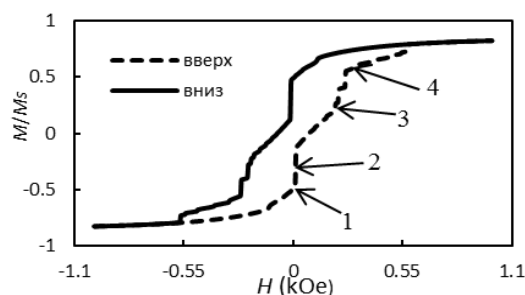


Рисунок 5 - Петля гистерезиса наночастицы пермаллоя, для поля, направленного под углом 45 градусов к осям эллипса (цифры относятся к рисунку 6).

В данном случае, как и при направлении намагничивания вдоль легкой оси, после достижения критического значения внешнего поля, распределение намагниченности переходит от волнообразной структуры, близкой к однодоменной, к микроструктуре с двумя вихрями на краях эллипса, а затем к более сложной многодоменной конфигурации. В данном случае деление на домены еще более условно, и картина установившегося равновесного состояния имеет сильные отличия. По мере увеличения внешнего поля, образовавшиеся вихри распределения магнитных моментов смещаются к краям частицы, причем направление их движения находится под углом к главным осям эллипса. После достижения критического поля вихри «выдавливаются» из эллипса, и он переходит в однодоменное

состояние. Некоторые распределения микроструктуры, при данном направлении поля, показаны на рисунке 6. Контрастом показана проекция магнитных моментов на длинную ось эллипса.

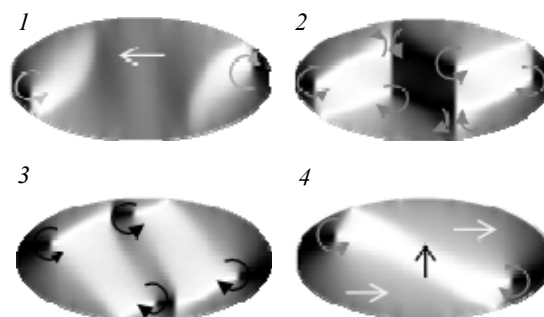


Рисунок 6 - Распределения намагниченности при различных значениях внешнего поля, приложенного под углом 45 градусов 1) структура с двумя вихрями ( $H=10$  Oe), 2) многодоменная структура с вихревыми доменными стенками (4 вихря,  $H=15$  Oe), 3) структура со смещенными к краям вихрями ( $H=190$  Oe) и 4) структура с двумя вихрями, смещенными к краям ( $H=265$  Oe).

Таким образом, в данной работе были проведены исследования процессов перемагничивания эллиптических наночастиц пермаллоя, при различных направлениях внешнего магнитного поля. Было выяснено, что для рассматриваемых размеров частицы, благодаря возросшему влиянию магнитостатической энергии, распределения намагниченности существенным образом отличаются от результатов, полученных в исследованиях, проведенных ранее.

### Литература

1. R. P. Cowburn. // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – P. 505–511.
2. B. Pigeau, G. de Loubens, O. Klein, et al. // J. Appl. Phys. – 2010. – V. 96. P. 132506-1–132506-3.
3. Sang-Koong Kim, Ki-Suk Lee, et al. // IEEE Trans. On Magnetic. – 2008. V. 44. – P. 3071–3074.
4. M. Mader, T. Hoche, J. W. Gerlach, R, et al. // Phys. stat. sol. (RLL) 2. – 2008. V. 1. – P. 34–36.
5. G. Csaba, P. Lugli, M. Becherer, et al. // J. Comput. Electron. – 2008. – V. 7. – P. 454–457.
6. K. Watanabe, Y. Takemura, Y. Shimazu, et al. // Nanotech. – 2004. – V. 15. – P. 566–569.
7. Liu Y., Handbook of Advanced Magnetic Materials. New York: Springer Science+Business Media, 2006.
8. P. Vavassori, N. Zaluzec, et al. // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69. – P. 214404-1 – 214404-6.
9. Свидетельство о гос. регистрации программы ЭВМ № 2009616882 от 11.12.2009г. Изотов А.В., Беляев Б.А. Правообладатель: СФУ.
10. Б. А. Беляев, А. В. Изотов, Ан. А. Лексиков, et al // ФТТ. – 2010. – 52. – С. 1549-1556.
11. A. Izotov, B. Belyaev. // Russian Physics Journal. – 2011. – V. 53. – №. 9. – P. 900-905.

# ТЕРМОАКТИВИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ni, Pd) ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ГРАФЕНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ. МД-ЭКСПЕРИМЕНТ

В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова, А.Е. Галашев

Институт металлургии УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена, 101,  
e-mail: kurbellya@mail.ru

В результате комплексного анализа установлено влияние исходных структурных характеристик, режимов нагрева и кинетических факторов при термоактивируемом развитии диффузии на процесс управляемого структурирования нанокластеров в процессе их термической эволюции, включавшей следующие стадии: изомеризации, «квазиплавления» и разрушения заданной регулярной структуры, классифицируемой нами как переход порядок-беспорядок, являющийся в какой-то мере в нанодиапазоне аналогом фазового перехода в макросистемах [1-4].

Проведено МД-моделирование для исследования влияния на термическую эволюцию 2D-спейсеров из нанокластеров  $Ni_{55-561}$  и  $Pd_{561}$  (рисунок 1) графеновых подложек и выявлено существенное изменение температур начала всех стадий процесса плавления: изомеризации, разрушения фасеточной структуры, квазиплавления, исчезновения оболочечной структуры (с противоположно направленными моментами количества движения по слоям).

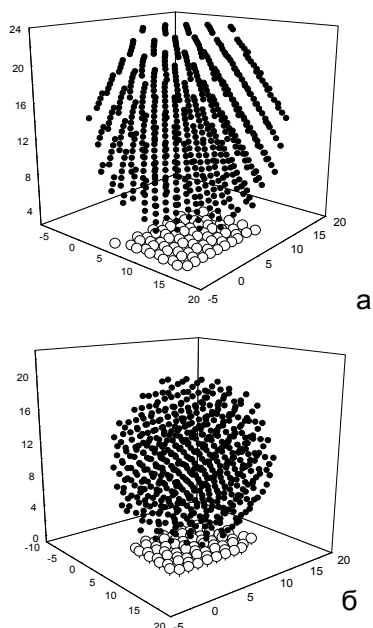


Рисунок 1 - Нанокластер  $Pd_{561}$  на графеновой подложке с исходной икосаэдрической структурой: а) при  $T=300K$ ; б)  $T=1500K$ .

По данным МД-моделирования термической эволюции ГЦК нанокристаллов Ni и Pd (нагрев и последующее охлаждение с затвердеванием) трансформации структуры в результате релаксации

и достижения минимальной энергии атомных конфигураций подчинялись принципам минимизации полной энергии с учетом воздействия подложки (рисунок 2).

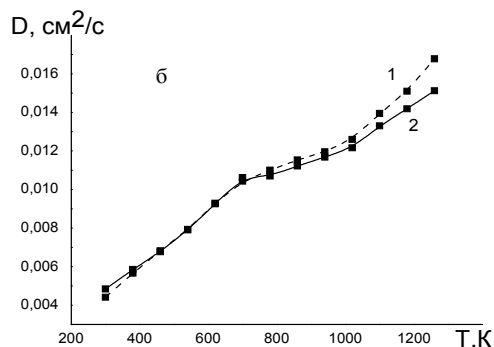
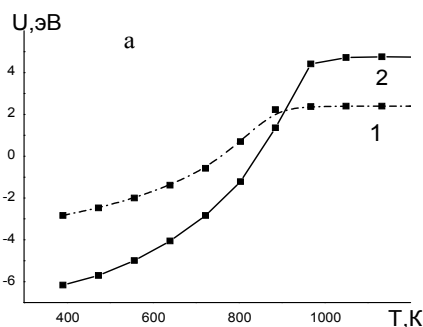


Рисунок 2 - Зависимость потенциальной энергии нанокластеров  $Pd_{561}$  (а) и коэффициента диффузии (б) от температуры. Нагрев изолированного кластера (1) и размещенного на графеновой подложке (2).

Установлены особенности термоактивированного влияния графеновой подложки на структуру и свойства дистанционно размещенных на ней нанокластеров Pd с различной структурой – случайной упаковки, икосаэдрической и ГЦК. Из рисунка 3б видно, что с повышением температуры наиболее заметное изменение в прилегающих к подложке координаций атомов палладия отмечено для ГЦК кластера, где диффундирующие атомы Pd взаимодействуя с атомами графена образуют новые двумерные кольцевые структуры или «ринг-кластеры» (рисунок 4), состоящие из размещенных звездообразно по кольцу шести атомов углерода

вокруг единичных атомов палладия, внедрившихся в графеновую плоскость.

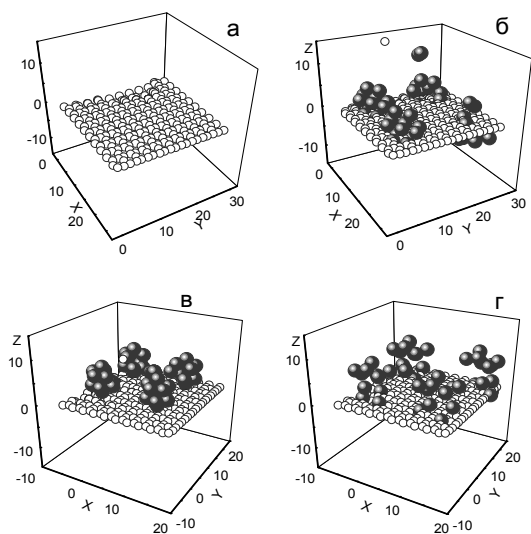


Рисунок 3 - Конфигурации атомов, соответствующие моменту времени 50 пс при температуре 3900К: а) чистый графен, б) графен, взаимодействующий с четырьмя кластерами Pd, имеющими ГЦК структуру, в) лист графена с четырьмя икосаэдрическими кластерами, г) графен, имеющий на поверхности четыре кластера Pd со случайной упаковкой атомов.

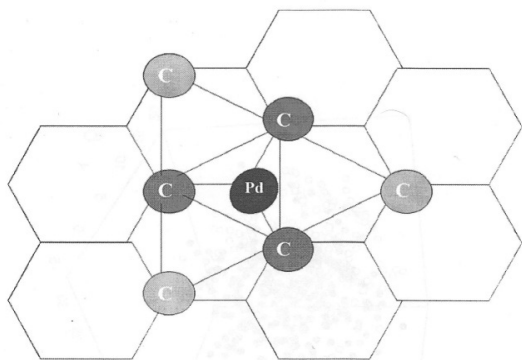


Рисунок 4 - Формирование гетероструктуры интерфейса Pd<sub>561</sub>/G через образование ринг-кластеров Pd<sub>1</sub>C<sub>6</sub>, как аналог изомеризации предплавления.

В случае более термически устойчивых икосаэдрических координаций кластеров Pd<sub>13</sub> миграция атомов палладия была менее интенсивной (рисунок 3в) и было отмечено только небольшое удлинение в межатомных связях палладия в контактирующих координациях. Структуры кластеров Pd<sub>13</sub> с другим типом упаковки в этом интервале нагрева уже разрушились, при этом наименее устойчивым к повышению температуры кластеры со случайной упаковкой атомов: их начальные координаты под действием

атомов углерода полностью распались, образовав преимущественно разноименные связи Pd-C при температуре 3900 К (рисунок 3г). Об особенностях взаимодействия кластеров Pd с подложкой свидетельствуют кинетические коэффициенты  $D_{xy}$  и  $D_z$  (рисунок 5).

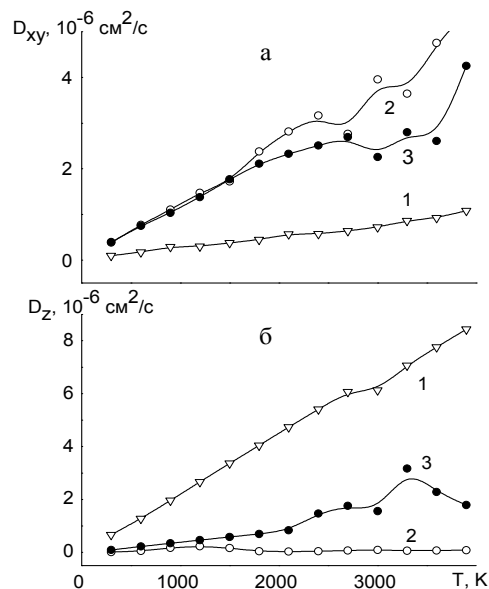


Рисунок 5 - Характеристики подвижности атомов Pd для систем: 1 – графен, взаимодействующий с четырьмя кластерами Pd, имеющими ГЦК структуру, 2 – лист графена с четырьмя икосаэдрическими кластерами, 3 – графен, имеющий на поверхности четыре кластера Pd со случайной упаковкой атомов ; а)  $D_{xy}$ , б)  $D_z$ .

В результате увеличение тепловой энергии приводит к более плавному изменению величин  $D_{xy}$  и  $D_z$ , значения которых в целом увеличиваются с ростом  $T$ . Причем, наиболее высокие значения  $D_{xy}$  при высоких температурах наблюдаются для системы с икосаэдрическими кластерами Pd<sub>13</sub>, а самые низкие – для системы, содержащей кристаллические кластеры Pd<sub>13</sub>. Для системы со случайной упаковкой атомов в кластерах Pd<sub>13</sub> наблюдается плавный рост  $D_{xy}$  вплоть до температуры 2700 К, а при дальнейшем нагреве из-за разрушения этих кластеров значения  $D_{xy}$  флуктуируют, достигая наибольшей величины при  $T \approx 3900$ К.

Степень роста величины  $D_z$  с увеличением температуры для рассматриваемых систем имеет обратную последовательность, т.е. наиболее сильный рост  $D_z$  наблюдается для системы с ГЦК структурой, а самый низкий – для кластеров со случайной упаковкой. Таким образом недостаточная подвижность в плоскости  $xy$  компенсируется усилением подвижности в  $z$ -направлении и наоборот. Из-за неспособности проникнуть на противоположную сторону листа графена атомы Pd в кластерах со случайной упаковкой «бомбардируют» графен, созда-

вая наибольшую подвижность атомов С в  $z$ -направлении.

Эффект подложки проявляется также при исследовании удельной теплоемкости: на кривых удельной теплоемкости  $C_V(T)$  при нагреве кластера на графене обнаружено появление дополнительной структуры за основным пиком в результате регидридизации  $sp^2 \rightarrow sp^3$  и формирования новых координаций муаровой структуры (интерфейса) в увеличивающейся зоне контакта (рисунок 6).

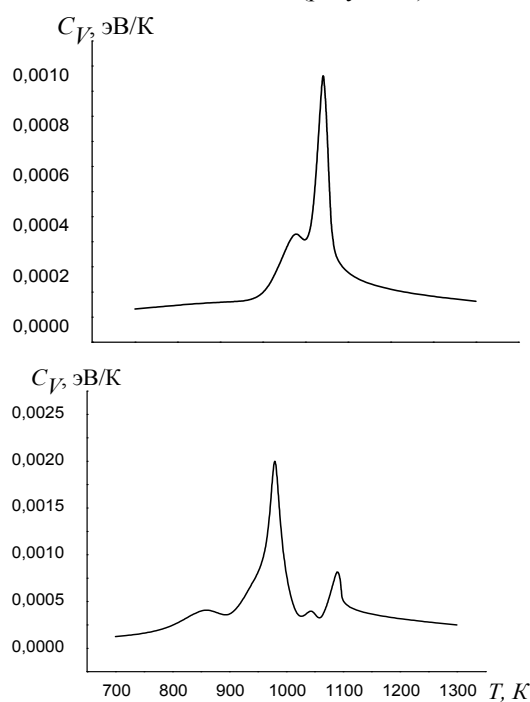


Рисунок 6 - Температурная зависимость теплоемкости  $C_V$  для свободного (а) нанокластера палладия ( $Pd_{561}$ ) и на графеновой подложке (б) при разогреве от 300 до 1200К.

Кроме того, оценка коэффициентов теплопроводности формируемого интерфейса и прилегающих графеновых слоев в рамках МД-эксперимента

показала их многократное превышение в (5-6 раз) в сравнении с коэффициентами в металлах закрепленных кластеров. Это несомненно повышает эффективность теплоотвода в системе кластер/графен и способствует поддержанию необходимых температурных режимов функционирования созданных на их основе устройств: катализаторов, транзисторов, переключателей.

Таким образом, разработанная программа моделирования при адекватно подобранных потенциалах межатомного взаимодействия позволяет ещё до постановки реального эксперимента провести с высокой точностью прогностические расчеты необходимых параметров создаваемых функциональных устройств и прежде всего каталитических систем по типу 2D-спейсеров на основе совершенных кластеров других переходных металлов. При этом показано, что «плавление» кластеров  $Pd_N$  и  $Ni_N$  реализуется не сменой фаз, а классифицируется нами как переход от регулярной к разупорядоченной структуре с высокой миграционной подвижностью атомов, имеет более сложный механизм, чем плавление макроскопических кристаллов, поскольку реализуется в более широком температурном интервале (около 1/3 от интервала разогрева); протекает в несколько стадий: «изомеризация», «квазиплавление», исчезновение фасеточной морфологии и оболочечной структуры.

#### Литературы

1. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. - Екатеринбург: УрО РАН. - 2011.- 453 с.
2. Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах.- М.: Техносфера. - 2010. - 352 с.
3. Полухин В.А., Курбанова Э.Д., Галашев А.Е. // Физические свойства металлов и сплавов: Сборник научных трудов V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов. Ч.2. – 2009.- С. 3 - 6.
4. Полухин В.А., Курбанова Э.Д., Ригмант Л.К. и др. // Перспективные материалы. Специальный выпуск (11)- 2011. - №4.- С. 93-98.

# РАСЧЁТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ НАНОЖИДКОСТИ

*А.С. Лобасов, А.В. Минаков*

Сибирский федеральный университет, 660074, г. Красноярск, ул. ак. Киренского, 28  
Институт теплофизики СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1  
e-mail: perpetuityrs@mail.ru, tov-andrey@yandex.ru

Термин «наножи́дкость» был впервые предложен в работе [1] для обозначения двухфазной системы, состоящей из несущей жидкости и наночастиц высокопроводящего материала. Типичными несущими жидкостями являются вода, органические жидкости (этиленгликоль, масло), полимерные растворы. Материалом для наночастиц служат металлы, оксиды металлов, углеродные нанотрубки. Многочисленные исследования показали, что наножи́дкости обладают рядом особых свойств [2]. Теплопроводность наножи́дкости значительно превышает теплопроводность несущей жидкости. В отличие от крупных дисперсных частиц, наночастицы практически не седиментируют, не подвергают эрозии каналы, по которым движутся, и не увеличивают потери давления в каналах. В связи с этим наножи́дкости успешно используются для охлаждения различных устройств, при создании новых систем транспортировки и производства тепловой энергии, в микроэлектромеханических системах (МЭМС), при создании новых лекарственных препаратов, в системах очистки воздуха и воды, при создании новых смазочных материалов и др. [2-3].

Первое применение жидкости с использованием микрочастиц для целей интенсификации теплообмена известно с середины 70-х годов (Ahuja, 1975 [4]). Основной эффект заключался в применении суспензии с повышенным по сравнению с рабочей жидкостью коэффициентом теплопроводности. Однако добавка твердых частиц микронного размера приводит к нежелательным эффектам: абразивный износ поверхности канала, отложение частиц на стенке и в застойных зонах, увеличение гидравлического сопротивления. Большие концентрации частиц могут вызвать появление реологических свойств жидкости. В 1993 году частицы нанометрового размера ( $Al_2O_3$ , 13 нм) впервые применялись для изменения вязкости и теплопроводности базовой жидкости (Masuda, 1993 [5]). Choi [1] в 1995 получил нелинейный эффект увеличения теплопроводности жидкости при незначительном росте концентрации наночастиц, с этого времени наножи́дкости интенсивно изучаются с целью применения в технике и технологиях. Уже первые исследования показали, что даже очень малые добавки наночастиц к жидкости (доли процента по объему) приводят к росту теплопроводности наносуспензии до 60%, теплоотдачи – до 60%, критического теплового потока – до 300%. При этом дополнительные потери давления практически отсутствуют. В качестве материалов наночастиц в настоящее время используются керамика (SiN), оксиды ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , CuO), карбиды (SiC, TiC), металлы (Ag, Au, Cu, Fe), полупроводники ( $TiO_2$ ), углеродные нанотрубки.

Одним из интенсивно развивающихся направлений в области наножи́дкостей является исследование процессов теплообмена в условиях вынужденной конвекции [6]. Большинство работ показывают увеличение теплоотдачи при использовании наночастиц [7]. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что корреляционные формулы для числа Нуссельта, справедливые для чистых жидкостей, становятся неприменимы, когда величина объемной концентрации наночастиц становится больше, чем 0.5% [6]. Кроме этого, имеются публикации, где демонстрируется уменьшение теплоотдачи при добавлении наночастиц [8]. Что касается естественной конвекции, то здесь существуют противоречия между экспериментальными данными различных авторов [4, 8]. В работе [8] обнаружено, что при численном моделировании, в зависимости от модели расчета эффективной вязкости, может иметь место как интенсификация теплообмена, так и его подавление.

Несмотря на огромное количество работ в области теплообмена наножи́дкостей по-прежнему остается множество вопросов (см. например цикл работ Терехова [6] и Рудяка [3]). Экспериментальные данные в области часто противоречивы и даже взаимоисключают друг друга. Неясен механизм теплопроводности в наножи́дкости, является ли он единственным или одновременно действуют несколько, что происходит при изменении параметров наножи́дкости – ее состава, свойств наночастиц, свойств базовой жидкости и т.д.

Данная работа посвящена расчётно-экспериментальному исследованию свободной конвекции наножи́дкостей.

## I. Математическая модель и численный алгоритм

Для моделирования течения и теплообмена использовался разработанный ранее алгоритм, основанный на методе конечного объема для структурированных многоблочных сеток [9]. Возможность его использования при моделировании мини- и микроканальных течений показана в работе [10]. В данной работе наножи́дкость рассматривается как однородная несжимаемая ньютоновская среда, течение которой описывается уравнениями Навье-Стокса

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad \frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{T},$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $p$  – давление,  $\mathbf{v}$  – ее скорость, а  $\mathbf{T}$  – тензор вязких напряжений.

Уравнение сохранения энергии рассматривается в следующем виде:

$$\frac{\partial \rho h}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} h) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T)$$



где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $h$  – энтальпия среды, которая определяется следующим образом:

$$h(T) = \int_{T_0}^T C_p(T) dT$$

где  $C_p$  – удельная теплоемкость задается в виде полинома 4-ой степени от температуры:

$$C_p(T) = Z_2 + \sum_{m=2}^5 Z_{m+1} T^{m-1}$$

Плотность наножидкости вычислялась как:

$$\rho = (1 - \varphi) \cdot \rho_f + \varphi \cdot \rho_p,$$

где  $\varphi$  – объемная доля наночастицы,  $\rho_f$  – плотность транспортной жидкости,  $\rho_p$  – плотность материала наночастицы.

Теплоемкость наножидкости может быть рассчитана из следующего соотношения:

$$\rho \cdot C_p = (1 - \varphi) \cdot (\rho \cdot C_p)_f + \varphi \cdot (\rho \cdot C_p)_p,$$

а коэффициент теплопроводности определялся как:

$$\lambda = \frac{\lambda_p + 2\lambda_f + 2(\lambda_p - \lambda_f) \cdot (1 - b)^3 \cdot \varphi}{\lambda_p + 2\lambda_f - (\lambda_p - \lambda_f) \cdot (1 - b)^3 \cdot \varphi} \cdot \lambda_f,$$

где  $\lambda_f$  – теплопроводность транспортной жидкости,  $\lambda_p$  – теплопроводность материала наночастицы,  $b$  – эмпирическая константа.

Динамическая вязкость наножидкостей на основе различных материалов определяется индивидуально на основе обработки экспериментальных данных. Например, для наножидкости вода+ $Al_2O_3$  она задается следующим образом:

$$\mu = \mu_f \cdot (1 + 7,3 \cdot \varphi + 123 \cdot \varphi^2),$$

где  $\mu_f$  – динамическая вязкость транспортной жидкости.

В качестве граничных условий на стенках каналов для компонент вектора скорости используются условия прилипания.

Для решения описанной выше системы уравнений использовался программный комплекс для задач вычислительной гидродинамики  $\sigma$ Flow. Детальное описание численного алгоритма данной программы приведено в работе [11].

В качестве рабочей жидкости использовалась чистая дистиллированная вода. Ее свойства считались постоянными и равными: коэффициент теплопроводности  $\lambda = 0,64$  Вт/(м·К), плотность  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость  $\mu = 0,001$  Па·с. В качестве наночастиц использовались частицы  $Al_2O_3$ , теплофизические свойства которых также считались постоянными и равными:  $\rho_p = 3970$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_p = 46$  Вт/(м·°C);  $C_{p_p} = 765$  Дж/(кг·°C).

## II. Свободная конвекция

В данном разделе приведены расчётно-экспериментальные результаты исследования свободной конвекции. Эксперимент по исследованию свободной конвекции был выполнен на лабораторном стенде кафедры Теплофизики СФУ. Установка состоит из следующих элементов: резервуар для жидкости объемом 2 л (показанный цифрой 9 на рисунке 1); нагреваемый медный цилиндр (11), высотой 11 см и диаметром 2,5 см, массой 410 гр., внут-

ри цилиндра заделана хромель-копелевая термопара (13); индукционная печь (7), нагревающая цилиндр; термостат (8); хромель-копелевая термопара для измерения температуры жидкости (15). Фотография установки приведена на рисунке 1. Методика проведения эксперимента следующая: медный цилиндр нагревается в индукционной печи до температуры 80°C и после этого погружается в чистую воду или наножидкость, имеющие температуру 30°C. В резервуаре с жидкостью и цилиндром формируется свободно-конвективное течение. Во всех опытах начальная разница температур между цилиндром и водой фиксирована и равна 50°C. В процессе эксперимента измеряются изменяющиеся со временем температуры цилиндра и жидкостей. На основе полученных в эксперименте данных рассчитывается темп охлаждения цилиндра и коэффициент теплоотдачи.

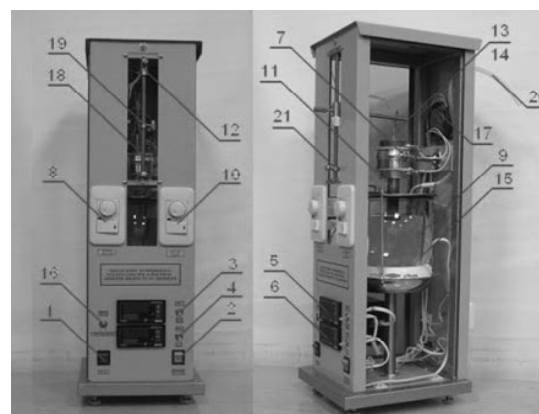


Рисунок 1 – Внешний вид установки

Эксперименты по охлаждению цилиндра были проведены для дистиллированной воды и наножидкости на основе частиц  $Al_2O_3$ . Объемная концентрация наночастиц  $Al_2O_3$  в воде – 8%. Наножидкость была приготовлена из наночастиц  $Al_2O_3$  и воды путем механического перемешивания. В результате работы для наножидкости было проведено две серии экспериментов: 10 опытов со свежеприготовленной наножидкостью и 10 опытов с этой же жидкостью, но через одну неделю. Результаты этих экспериментов в виде зависимости температуры цилиндра и коэффициента теплоотдачи от времени приведены на рисунках 2-3. Как видно из приведенных данных использование свежей наножидкости приводит к интенсификации теплообмена в среднем на 15%. Однако поскольку диаметр частиц в наножидкости достаточно крупный, то уже через неделю частицы практически полностью седиментируют и теплообмен в такой среде мало отличается от теплообмена в чистой воде. Таким образом, наножидкости, приготовленные из наночастиц большого размера нельзя считать стабильными и нужно применять специальные методы, предотвращающие седиментацию и коагуляцию частиц. Анализ поведения коэффициента теплоотдачи от времени показывает, что максимальная интенсификация теплообмена за счет наножидкости наблюдается в начальный мо-

мент времени, когда градиент температуры между стенкой цилиндра и жидкостью максимален, и как следствие максимальна интенсивность свободной конвекции. По мере охлаждения цилиндра начинает доминировать процесс теплопроводности и отличие в теплообмене чистой жидкости и наножидкости уменьшается.

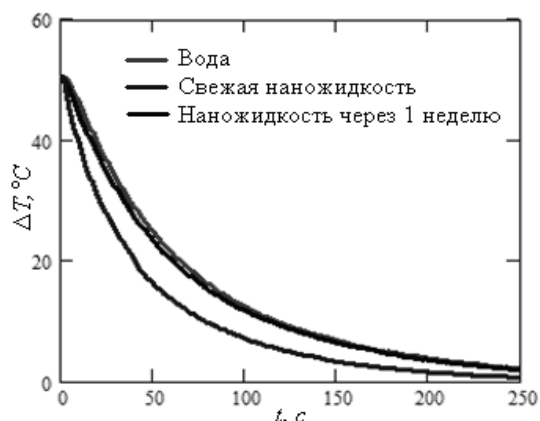


Рисунок 2 – Зависимость от времени температурного напора в процессе охлаждения цилиндра



Рисунок 3 – Зависимость от времени коэффициента теплоотдачи в процессе охлаждения цилиндра

Кроме экспериментального исследования было проведено численное моделирование данной задачи. Для моделирования использовалась численная методика описанная выше. Теплообмен моделировался в сопряженной постановке. Геометрия расчетной области учитывала геометрию резервуара с жидкостью и цилиндра. Моделирование проводилось в осесимметричной постановке. Расчетная сетка содержала 30000 узлов и была сгущена к стенкам цилиндра. Температура жидкости и цилиндра в начальный момент времени считалась однородной и задавалась из эксперимента. Результаты моделирования приведены на рисунке 4, на котором в разные моменты времени приведены изолинии температуры внутри цилиндра и жидкости в процессе его охлаждения в наножидкости. Как видно из рисунков в емкости с жидкостью формируется ярко выраженное свободно-конвективное течение. Максимальные

скорости потока вблизи поверхности цилиндра составляют величину порядка 0,02 см/с, что соответствует ламинарному режиму течения.

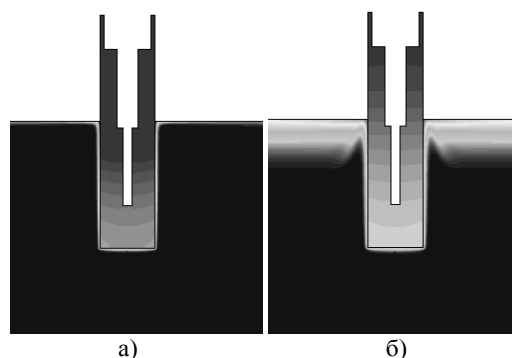


Рисунок 4 – Изолинии температуры через а) 20 с и б) 140 с после начала охлаждения цилиндра

На рисунке 5 показано сравнение результатов расчета и эксперимента для чистой воды и наножидкости. Для сравнения с экспериментальными показаниями термопары в расчете использовалась средняя температура внутренней поверхности цилиндра. Как видно, расчет достаточно хорошо описывает данные эксперимента для чистой жидкости, максимальное расхождение в данном случае не превышает 0,5 $^\circ\text{C}$ . Сравнение расчетной и экспериментальной температуры при охлаждении цилиндра в наножидкости показывает, что расчет удовлетворительно описывает поведение эксперимента на начальном и конечном участке охлаждения цилиндра и существенно хуже на среднем. Увеличение среднего коэффициента теплоотдачи за счет использования наножидкости в расчете составляет величину порядка 10%, что меньше 15%, полученных в эксперименте. Из чего можно сделать вывод, что используемая в расчетах модель однородной наножидкости в данном случае работает неудовлетворительно и поэтому в дальнейшем необходимо ее усовершенствовать для учета неоднородности наножидкости.

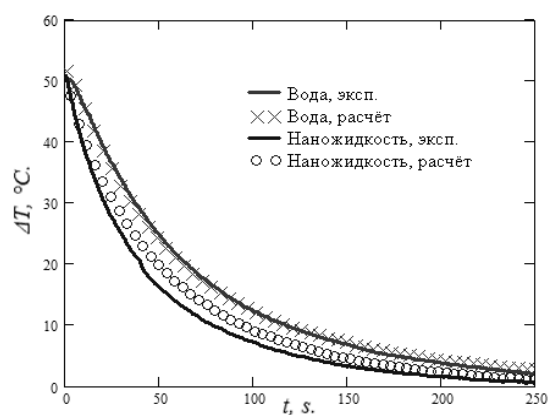


Рисунок 5 – Сравнение расчета и эксперимента

### III. Заключение

Проведено расчётно-экспериментальное исследование свободной и вынужденной конвекции наножидкостей на основе наночастиц  $Al_2O_3$ . Для моделирования наножидкости использовано гидродинамическое описание и модель однородной наножидкости, которая предполагает, что гидродинамика и теплообмен могут быть описаны стандартными уравнениями Навье-Стокса и переноса тепла с физическими параметрами, соответствующими наножидкостям. Однако, как показали результаты данной работы, такая модель не всегда адекватно описывает данные экспериментов, поэтому её необходимо дополнить механизмами, приводящими к неоднородности концентрации наночастиц в объеме, такими как броуновская диффузия и термофорез (перемещение частиц под действием градиента температуры, называемое также термодиффузией или эффектом Соре). Изменение режима течения в результате миграции наночастиц под действием градиента температуры является возможной причиной увеличения коэффициента теплоотдачи в случаях, когда это увеличение не может быть полностью объяснено более высоким коэффициентом теплопроводности наножидкости.

Еще одной возможной причиной полученных расхождений расчета и эксперимента могли явиться неточности задания в расчетах теплофизических свойств наножидкости, прежде всего вязкости и теплопроводности. Данные по теплофизическим свойствам наножидкости очень часто имеют противоречивый характер. В настоящее время одним из важных фундаментальных вопросов является понимание механизмов переноса тепла в наножидкостях. Для объяснения аномальной теплопроводности наножидкостей анализируется несколько механизмов: броуновское движение наночастиц, образование высокотеплопроводного жидкого слоя на границе раздела жидкость-частица, кластеризация наночастиц, термодиффузия, баллистический перенос тепловой энергии внутри индивидуальной наночастицы и между наночастицами, происходящий при их контакте, и др. [3]. Вопрос о вкладе этих механизмов в эффективную теплопроводность различных наножидкостей остается открытым. Такая же ситуация и с вязкостью наножидкостей. В связи с этим данные по коэффициентам переноса одних и тех же наножидкостей существенно отличаются у различных авторов. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что коэффициенты вязкости и теплопроводности наножидкостей существенно зависят от концентрации наночастиц, их размера, температуры и других параметров. Эти зависимости могут быть как линейными, так и нелинейными, при этом экспериментальные данные зачастую не укладываются в расчетные модели, разработанные для обычных суспензий. Поэтому при проведении экспериментального исследования теплообмена наножидкостей каждый раз необходимо измерение этих свойств.

В целом по результатам данной работы было показано, что применение в качестве теплоносителя наножидкости на основе частиц  $Al_2O_3$  позволяет значительно интенсифицировать теплообмен как

для вынужденной так и для свободной конвекции (8% суспензии наночастиц  $Al_2O_3$  позволяет в среднем на 15% увеличить теплоотдачу по сравнению с чистой водой) при этом не увеличивая значительно потери давления в каналах, что открывает новые перспективы повышения эффективности теплообменных устройств.

Данная работа частично поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 10-01-00078 и 11-08-01268) и Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (№ 16.740.11.0642 и 2012-1.2.2-12-000-2004-8441).

### Литература

1. Choi S.U.S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *Developments and applications of non-newtonian flows*, ASME FED, 1995. V. 66. - P. 3408–3416.
2. Kumar Das S., Choi S.U.S., Patel H.E. Heat transfer in nanofluids – a review. *Heat transfer engineering*, 2006. - V. 27 (10). - P. 3–19.
3. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Моделирование коэффициентов переноса наножидкостей. *Наносистемы: физика, химия, математика*. - 2010. - Т. 1 (1). - С. 156–177.
4. Ahuja A.S.. Augmentation of heat transport in laminar flow of polystyrene suspensions. II. Analysis of the data. // *J. Appl. Phys.* - 46, 3417. -1975.
5. Masuda H., Ebata A., Teramae K., and Hishinuma, N. Alteration of Thermal Conductivity and Viscosity of Liquid by Dispersing Ultra-fine Particles (dispersion of  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , and  $TiO_2$  ultra-fine particles), *Netsu Bussei (Japan)* 4.1993. 227–233.
6. Терехов В.И., Калинин С.В., Леманов В.В. Механизм теплопереноса в наножидкостях: современное состояние проблемы. Часть 2. Конвективный теплообмен. // *Теплофизика и аэромеханика*. - 2010. - № 2. - С. 173–188.
7. Pak B., Cho Y.I. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particle. *Experimental heat transfer*, 1998. - V.11. - P. 151–170.
8. Hwang K.S., Lee J.H., Jang S.P. Buoyancy-driven heat transfer of water-based  $Al_2O_3$  nanofluids in a rectangular cavity. // *International journal of heat and mass transfer*, - 2007. -V.50. -P. 4003–4010.
9. V.Ya. Rudyak, A.V. Minakov, A.A. Gavrilo and A.A. Dekterev. Application of new numerical algorithm of solving the Navier–Stokes equations for modeling the work of a viscometer of the physical pendulum type // *Thermophysics & Aeromechanics*. 15 (2008). - 33–345.
10. V.Ya. Rudyak, A.V. Minakov, A.A. Gavrilo and A.A. Dekterev. Simulation of flows in micromixers // *Thermophysics & Aeromechanics*. 17 (2010), 565–576.
11. Gavrilo, A.V., Minakov, A.V., Dekterev A.A., and Rudyak, V.Ya. Numerical algorithm for simulating laminar flows in an annular channel with eccentricity. // *Sib. Zh. Industr. Matem.* 13(4), P. 3–14.

**Раздел 2.**  
**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**  
**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ(НАНО-)**  
**ПОРОШКОВ И СИСТЕМ**

## ДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛМАЗА И РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ СРЕДЕ

*В.В. Соболев*

Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет»,  
49005, г. Днепропетровск, пр. Карла Маркса, 19, e-mail: valeriyasobolev@rambler.ru

Превращение графита в алмаз при ударно-волновом воздействии обусловлено кооперативной перестройкой атомов графита в новые положения, отвечающие параметрам кристаллической решетки алмаза, т.е. превращения рассматриваются как мартенситные. Однако этот механизм не в состоянии объяснить образование множества наноразмерных микромонокристаллов в графитном включении.

При ударном сжатии железных сплавов до давлений 90–110 ГПа температура нагрева металлической матрицы за фронтом ударной волны достигает 1700 К (остаточная после разгрузки ~1000 К), графита с начальной плотностью 2100 кг/м<sup>3</sup> около 2900 К (остаточная 2300 К), при этом плотность графита в ударной волне превышает 5 г/см<sup>3</sup>. В таких условиях возникновению наноразмерных частиц алмаза предшествует разрыв связей графитного включения с образованием новой термодинамической системы, состоящей из возбужденных атомов углерода [1]. Образование зародышей алмаза обусловлено флуктуациями плотности и энергии. Поликристаллическое строение частиц алмаза, впервые установленное в работе [2], свидетельствует о том, что в системе возбужденных атомов углерода, превышающих некоторую критическую концентрацию, спонтанно образуется множество центров зарождения новых фаз (алмаза). Процесс перехода возбужденного атомарного углерода к спонтанной кристаллизации наноразмерных частиц алмаза определяется ограниченными малой областью изменениями параметров термодинамической системы без предварительного изменения ее макроскопических параметров.

При ударном воздействии проблема получения микромонокристаллов со средним размером 10 мкм и более, заключается не в дефиците времени действия высоких динамических давлений, а в отсутствии условий получения, содержания и «доставки» свободного атомарного углерода к поверхности алмаза. Основными этапами ударно-волнового синтеза являются: образование атомарного углерода, достижение неравновесного состояния термодинамической системы и спонтанное образование новой фазы в локальных областях этой системы.

В соответствие с известной диаграммой О. Лейпунского, изображающей поля устойчивости алмаза, графита и особенности равновесных взаимопереходов этих фаз, рост алмаза может осуществляться, если исходным углеродным сырьем является графит. Другими словами, для получения в камерах высокого давления (КВД) монокристаллов алмаза необходимыми и достаточными являются следующие условия: давление и температура, атомарный углерод, непрерывный процесс доставки атомарного углерода к поверхности растущего кристалла. Если необходимость в первых двух параметрах очевидна, то понятие «непрерывный процесс»

следует прокомментировать. Для выращивания алмаза в КВД атомарный углерод получают растворением графита в жидком металле в области высоких температур и давлений, лежащей выше линии равновесия «графит–алмаз». Особенность процесса роста алмаза в области его термодинамической стабильности состоит в том, что в случае перехода системы в неравновесное состояние продолжение наращивания алмазной частицы становится принципиально невозможным – в системе возникают новые центры кристаллизации в соответствии с изменившимися термодинамическими условиями.

Таким образом, физические условия этапов зародышеобразования при ударно-волновом синтезе алмаза и в КВД практически не отличаются, однако условия и параметры процессов последующего продолжения роста алмазных монокристаллов на имеющихся зародышах должны быть принципиально различными.

**Цель** работы состоит в доказательстве возможности выращивания монокристаллов метастабильного алмаза в твердой среде на поликристаллических зародышах ударного происхождения.

**Методика исследований, материалы и приборы.** Эксперименты проводились в соответствие с методикой, приведенной в [3]. Использовался сплав следующего состава (масс.%): С – 3,79; Si – 3,4; (Mn, P, S, Al, Ni) – 2,35, остальное Fe. Графит в сплаве кристаллизовался в виде пластинок. Из отливок сплава изготавливались образцы в виде дисков толщиной 15 мм и диаметром 40 мм, затем образцы помещались в выемку стальной обоймы толщиной 35 мм и диаметром 80 мм. Заряда взрывчатого вещества (состав RDX), с поверхностью образца сплава. Расчетные значения давления в сплаве составляли 85 – 90 ГПа; время ударного сжатия –  $(3-6) \cdot 10^{-6}$  с.

С помощью поляризационного микроскопа Axio-skop 40 Pol проводили микроструктурные исследования сплавов до и после физических обработок; рентгеновский дифрактометр ДРОН 4 был использован в исследованиях плотности дислокаций и параметров кристаллической решетки алмазов. Изотопный состав углерода исследовали на масс-спектрометре MI-1201 V. Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра Elexsys 500. Контроль дисперсности синтезированных алмазов проводили на лазерном дифракционном анализаторе SALD 30IV.

**Экспериментальные исследования.** Проведены три серии опытов: 1 – простая ударно-волновая обработка (УВО), 2 – термическое циклирование сплава после УВО и 3 – перед УВО производилась механохимическая активация сплава.

1. Динамическое сжатие образцов железного сплава, содержащего пластинчатые включения графита, осуществлялось путем удара стальной пластины, разогнанной продуктами детонации взрывчатого

вещества. Расчетное значение давления в графите составляло  $\sim 63$  ГПа, в матрице  $\sim 92$  ГПа. Синтезированы поликристаллические микрочастицы алмаза со средним размером  $(1-3) \cdot 10^{-6}$  м. Алмазы динамического синтеза характеризуются высокой дисперсностью зерен, большим количеством режущих кромок. Поверхность частиц неровная, сильно развита, форма частиц в основном игольчатая и пластинчатая. Для алмазов характерно наличие малых блоков мозаики ( $\sim 14 \cdot 10^{-9}$  м), высокая плотность дислокаций  $\sim 1,3 \cdot 10^{16}$  м $^{-2}$ , что практически совпадает с результатами [4]. В целом поликристаллы представляют сцепленные между собой наномонокристаллы.

2. УВО сплавов осуществлялась по методике, использованной в первой серии опытов. После УВО производилось насыщение решетки сплава углеродом путем пятикратного термоциклирования сплава в диапазоне температур, соответствующих  $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращениям: нагрев со скоростью 150 К/мин, выдержка 30 мин при 1250 К; охлаждение до 400–450 К) Термодинамические условия твердофазного наращивания монокристаллической оболочки на поликристаллических частицах алмаза ударно-волнового происхождения соответствовали параметрам области III, рис. 1 [5] – расчетные значения давлений в процессах нагрева и охлаждения мало отличались от атмосферного. Химический состав сплава позволял стабилизировать в объеме либо феррит, либо гомогенный твердый раствор углерода в аустените.

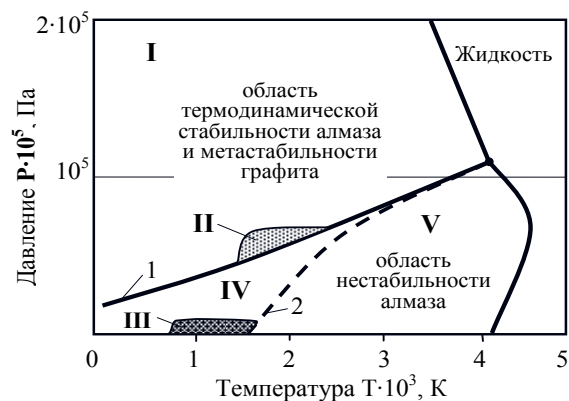


Рисунок 1 -. Фазовая диаграмма углерода: 1 – линия фазового равновесия «графит-алмаз»; 2 – линия, разделяющая область термодинамической стабильности графита на зону кинетической устойчивости алмаза IV и зону термодинамической нестабильности алмаза V; I – область параметров взрывного синтеза; II – зона параметров синтеза алмаза в КВД; III – зона параметров твердофазной эпитаксии алмаза

После химической обработки ударно-обжатых образцов выделены монокристаллы алмаза различного габитуса и окраски. Особенно много выделено бесцветных монокристаллов, не имеющих четкой грани, монокристаллы округлой формы со стеклянным блеском. Размер кристаллов в поперечнике составляет 1,5 мм. Как было установлено, эти кристаллы являются  $\alpha$ -кварцем. Кроме алмаза и кварца в смеси встречаются отдельные прозрачные кристаллы светло-коричневого и светло-зеленого цвета,

представленные комбинацией трех призм, трех пинакоидов и бипирамиды. Эти кристаллы были идентифицированы как минерал группы оливина – фаялит.

В выделенном алмазном порошке встречается много кристаллов бесцветных ( $\sim 45\%$ ) с характерным алмазным блеском, не имеющих четкой грани; желтовато-зеленоватого цвета ( $\sim 30\%$ ), светло-зеленых ( $\sim 15\%$ ) и темно-зеленых, вплоть до черных ( $\sim 5\%$ ). Темно-зеленые кристаллы в основном представлены двойниками и сростками, размер которых достигал  $6,0 \cdot 10^{-4}$  м. Иногда встречались агрегаты, превышающие 1 мм, но они, как правило, разрушались при несильном нажатии. Среди кристаллов светло-зеленого цвета встречается много монокристаллов с совершенной гранкой, представленных октаэдрами, очень редко до кубооктаэдрами. Размер таких монокристаллов до  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м. Светло-зеленые октаэдры неправильной формы достигают размеров  $(3,0-3,5) \cdot 10^{-4}$  м. Внутри некоторых кристаллов наблюдаются темные включения в виде радиальных лучистых пучков. Большая масса кристаллов имеет скелетную структуру граней, что является результатом высокой скорости роста, характерной для кинетического режима. Кристаллы алмаза голубого цвета, исследованные профессором В. Вавиловым (Физический институт РАН, Москва), относятся к чистым не содержащим азот (поглощение УФ-лучей начинается только с  $\lambda = 2250 \cdot 10^{-10}$  м) полупроводникам  $n$ -типа.

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий синтезированных алмазов аналогичны значениям, приведенным в любой справочной литературе. Средний показатель преломления для длины волны  $\lambda = 589,3$  нм, соответствующей натровому свету, составляет  $n = 2,4171$  и мало отличается от данных, приведенных для природных кристаллов алмаза [6]. Практически во всех экспериментах чаще всего встречаются октаэдры при ярко выраженном скелетном характере развития граней  $\{111\}$  и октаэдры с гладкими гранями. Наиболее редкими являются уплощенные двойники с острыми углами. Встречаются кристаллы комбинированной формы, например, кубооктаэдры. Одной из особенностей результатов по наращиванию алмаза в твердой фазе является получение ромбододекаэдров (рис. 2,3). Примечательно, что в условиях искусственного роста ромбододекаэдры встречаются весьма редко.

Особенностью условий роста алмаза является дискретный режим, обусловленный количеством термических циклов. В данном случае следует акцентировать внимание на том факте, что впервые экспериментально рост алмаза проводился при атмосферном давлении и в дискретном режиме [7]. Представления об алмазе как высокобарной фазе могут распространяться только на процесс зарождения, однако и это утверждение не является догмой, поскольку критические концентрации атомарного углерода, при которых происходит спонтанная кристаллизация, могут быть достигнуты и другими способами, не требующими высоких давлений и температур.

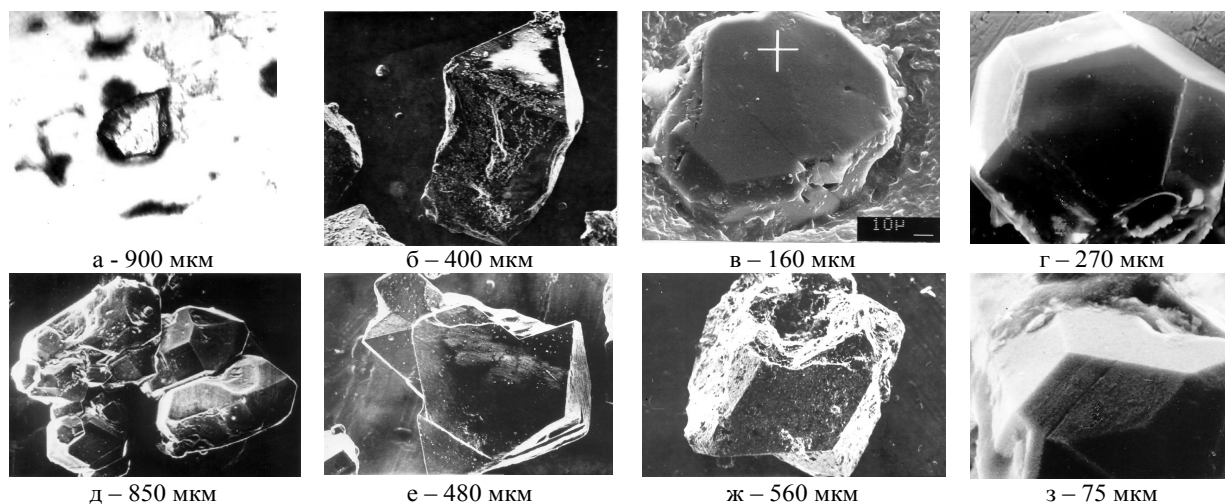


Рисунок 2 - Алмаз, выращенный в углеродсодержащем сплаве

Результаты экспериментов являются доказательством того, что на диаграмме, рис. 1, в зоне III процессы роста алмаза в твердой среде являются вполне реальными как, впрочем, и в электролитических растворах, содержащих углерод в составе неустойчивых молекул и комплексов.

3. Перед УВО процесс растворения углерода в решетке железа осуществлялся за счет механической активации сплава (осуществлялась ковка со скоростью деформации до  $30 \text{ с}^{-1}$  при температуре  $\sim 1000 \text{ К}$ ; степень деформации – 50%) с последующей закалкой. После пластического деформирования микроструктура сплава характеризовалась избыточной запасенной энергией – плотность дислокаций в кристаллической решетке железа по сравнению с исходной структурой увеличилась на четыре порядка и составила  $(4\div 7)\cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Таким образом, последующее ударное воздействие производилось на сплав, характеризующийся в целом как глубоко метастабильная система. В ударной волне графитные включения частично переходили в алмаз, а остаточная температура стимулировала распад твердого раствора. Процесс наращивания поликристаллических частиц алмаза, синтезированных ударными волнами, осуществлялся в результате распада твердого раствора углерода. Активация процесса выделения атомарного углерода обеспечивалась остаточной высокой температурой сплава (850–1000 К).

После опытов металлуглеродные сплавы обрабатывались в кислотах. При анализе твердого остатка выделены кристаллы алмаза, максимальный размер зерен  $(2,5\div 3,5)\cdot 10^{-4} \text{ м}$ . Кроме алмаза синтезированы такие минералы, как  $\alpha$ -кварц, альмандин, муассанит, биотит, эвлит и др. Размеры этих кристаллов имеют широкий диапазон зернистостей: от  $5\cdot 10^{-5} \text{ м}$  до  $1,2\cdot 10^{-3} \text{ м}$ , причем наиболее крупные из них – зерна  $\alpha$ -кварца. Более 97% от массы выделенных кристаллов составляли алмаз и кварц.

Средний размер алмазных зерен составляет  $7,5\cdot 10^{-5} \text{ м}$ . Кристаллы преимущественно светлые с желтовато-зеленоватым оттенком. Ромбодекаэдры

встречаются редко, имеют темный цвет, непрозрачные, размер до  $7\cdot 10^{-5} \text{ м}$ . Сrostки бесцветные, их размер достигает  $8\cdot 10^{-4} \text{ м}$ . При механическом воздействии сrostки разрушались на отдельные зерна размером до  $5\cdot 10^{-5} \text{ м}$ . Основную массу алмаза составляют поликристаллы – до 90%.

Монокристаллы алмаза, выращенные в твердой среде двумя различными способами, по своим параметрам практически не отличаются. Приведенные ниже основные физические параметры характеризуют алмазы как отдельную группу среди синтетических аналогов, близкую к природным алмазам.

Одним из методов исследования физических свойств алмаза, характеризующих совершенство структуры кристаллов и наличие в них примесей, является определение термоокислительной стойкости (ТОСт) [8]. Основная масса исследуемого образца – алмазные частицы размером  $7,5\cdot 10^{-5} \text{ м}$ . Удельная поверхность алмазных частиц размером  $(7,5\text{--}10)\cdot 10^{-5} \text{ м}$  составляет  $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ , значение ТОСт – 1200 К, размер областей когерентного рассеяния  $>200 \text{ нм}$ . Значения ТОСт показали, что исследуемые алмазы близки к природным алмазам Кокчетавского массива (Казахстан) и принципиально отличаются от результатов, полученных в работе [9] для алмаза, синтезированного в чугуна путем ударного сжатия и монокристаллов, полученных в КВД. Исследования выполнены в ИПХФ РАН, Черноголовка Московской обл.

У всех кристаллов при комнатной температуре наблюдаются спектры ЭПР от дисперсного донорного азота в виде триплета и широкая линия, наложенная на систему узких линий, обусловленная обменными ассоциатами атомов азота. Ширина индивидуальных линий спектра ЭПР от дисперсного азота колеблется в диапазоне величин  $(1,5\text{--}3,0)\cdot 10^{-4} \text{ Тл}$  и зависит от совершенства кристаллов алмаза. Уширение линий донорного азота до значений  $3\cdot 10^{-4} \text{ Тл}$  может быть связано с присутствием ферромагнитных включений. С уверенностью можно сказать, что алмазы, имеющие на 30% более высокую концентрацию азота, самостоятельны и синтезированы в термо-

динамических условиях, резко отличающихся от условий синтеза в КВД.

В УФ части спектра около 30% кристаллов люминесцируют при комнатной температуре, в том числе голубым цветом – 17%, желто-зеленым – около 12% и оранжевым ~1%. Известно, что синтетические алмазы, полученные в промышленных условиях синтеза, при возбуждении УФ-светом не люминесцируют. Исследования проводились во ВНИИА-ЛМАЗ, Москва.

Анализ соотношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  проводился в следующих фазах: в графите исходного сплава, графите после воздействия на сплав ударной волны, в углероде твердых растворов, поликристаллических алмазах, синтезированных в ударной волне, и в выращенных монокристаллах алмаза (размеры от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $2,5 \cdot 10^{-4}$  м). Установлено, что величина  $\Delta^{13}\text{C}$  в исходном графите и в графите после воздействия ударной волны составила соответственно  $-23\text{‰}$  и  $-23,4\text{‰}$ , в монокристаллах алмаза  $-31\text{‰}$ . Аномальную разность значений  $\Delta^{13}\text{C}$  можно интерпретировать следующим образом. Монокристаллы алмаза выросли не из углерода какого-либо конкретного включения графита, а из углерода твердого раствора в предположении, что графитные включения, растворяясь в матрице, создавали своеобразный «коллективный фонд» атомарного углерода. Рост алмаза на поликристаллических алмазных частицах взрывного происхождения осуществлялся за счет переноса атомарного углерода к поверхности растущего кристалла. Если допустить, что алмазный кристалл образовался из графитного включения, то значение разности  $\Delta^{13}\text{C}$ , по мнению Э.М. Галимова, вряд ли превысило бы 2–3‰. Таким образом, исследуемые алмазы выросли за время, превышающее время ударного сжатия на несколько порядков.

Путь, который проходят атомы углерода от графита к алмазу, сопровождается рядом химических реакций и образованием промежуточных фаз. Вполне вероятно, что изотопное фракционирование и, как следствие, аномальное обогащение алмазных частиц легким изотопом углерода, связано с проявлениями квантовых эффектов [10]. Анализы проводились в Институте геохимии РАН, Москва под руководством Э.М. Галимова.

Важной структурной особенностью выращенных кристаллов алмаза является наличие двух зон: монокристалльной оболочки с плотностью дислокаций  $(1,8-6,3) \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$  и поликристаллического центра, имеющего плотность дислокаций  $10^{15}-10^{16} \text{ м}^{-2}$ . Поликристаллический центр – алмаз, синтезированный в железо-углеродном сплаве при ударно-волновом воздействии. Лауэграммы показывают, что на фоне отдельных четких дифракционных максимумов наблюдается сплошное диффузное кольцо. Астеризм является следствием наличия поликристаллического зародыша, усиливающего внутренние деформации монокристалла. В этой связи можно предположить, что изучаемые кристаллы имеют генетический центр с рудиментарными признаками зародыша динамического происхождения. Исследования выполнены в ИПМ НАН Украины, Киев.

**Обсуждение результатов.** В табл. приведены наиболее характерные параметры и условия синтеза, а также некоторые свойства синтезированных алмазов. Условия зарождения по способам ударно-волнового синтеза (УВО) и синтеза в камерах высокого давления (КВД) не отличаются. Выращивание монокристаллов алмаза по способу УВО отличается дискретным характером перехода от этапа I к этапу II и процесса роста (на этапе II). Физические условия роста алмаза по способу КВД принципиально отличаются от УВО: переход от этапа I к этапу II и процесс роста являются непрерывными. Значительные отличия по этим способам имеют термодинамические параметры и характеристики синтезированных монокристаллов алмаза.

Анализ результатов, полученных при исследовании выращенных кристаллов алмаза, и сравнение этих результатов с аналогичными данными по исследованию промышленных алмазов, синтезированных в КВД, а также некоторых природных явились основанием для следующих выводов.

Алмаз, выращенный в твердой углеродсодержащей среде в диапазоне температур 550–1150 К и давлений от  $1 \cdot 10^5$  до  $10 \cdot 10^5$  Па, образует свою вполне самостоятельную группу и с достаточной степенью надежности может быть диагностирован при проведении комплекса таких исследований как ТОСт, ЭПР, ТСЛ, ИК-спектроскопия, изотопного состава, возбуждение УФ-частью спектра и др.

Условия синтеза кристаллов алмаза отражены в их структуре, характеризующейся наличием поликристаллического центра ударного происхождения и монокристалльной оболочки, как результата твердофазной эпитаксии. Подобные особенности наблюдаются у алмаза коренных месторождений Сибири и Южной Африки [11], которые можно интерпретировать как общее свойство, характерное для кристаллов алмаза, выросших в умеренных термодинамических условиях, т.е. в области термодинамической метастабильности (зона III, рис. 1).

Таким образом, одним из важнейших свойств алмаза, обнаруженных экспериментально, является наличие генетического центра с рудиментарными признаками зародыша динамического происхождения. Здесь уместно отметить, что в алмазе, синтезированном в КВД, генетический центр или центральный зародыш принципиально не может быть выделен, поскольку термодинамические условия зарождения и процесса роста непрерывны и соответствуют постоянным значениям давления и температуры. Изменение термодинамических параметров в пределах поля термодинамической стабильности алмаза в процессе синтеза приводит к прекращению роста кристаллов, а изменение степени пересыщения стимулирует появление новых центров кристаллизации.

Дискретность алмазообразования, обнаруженная экспериментально, является процессом, характерным для термодинамически метастабильной области с любыми интервалами времени между этапами наращивания. В данном случае наиболее вероятная среда, в которой осуществляется рост крупных кристаллов алмаза в природе – твердая, хотя и не исключается рост метастабильных кристаллов алмаза в газе. Также



не исключена вероятность того, что алмаз в природе может расти и в гидротермальных системах. Главным условием в этом случае является наличие зародышей

алмаза и органических соединений, способных растворяться в электролитических растворах [10].

Таблица – Характерные физические особенности синтеза алмаза в камерах высокого давления (КВД) и при ударно-волновой обработке (УВО) с последующим наращиванием кристаллов алмаза

№	Параметры и характеристики процесса синтеза алмаза; свойства алмазов	ЭТАП I условия зарождения		ЭТАП II условия роста	
		при ударно-волновой обработке (УВО)	в статических условиях (КВД)	после УВО	рост в КВД
1	Давление, Па	Более $2 \cdot 10^{10}$	$(4-10) 10^9$	$10^5-10^7$	$(4-10) 10^9$
2	Температура, К	До 3500	До 2000	До 1000	До 2000
3	Исходное сырье – графит	да	да	–	да
3а	Исходное сырье – углеродсодержащие соединения	да	–	да	–
4	Состояние углерода – атомарный	да	да	да	да
5	Условия зарождения алмаза	спонтанное	спонтанное	–	–
6	Особенности условия перехода: ЭТАП I → ЭТАП II	→ может быть дискретным			
			→ только непрерывный		
7	Размеры монокристаллов, м	$10^{-9} - 10^{-8}$	$10^{-9} - 10^{-8}$	$10^{-5} - 10^{-4}$	$10^{-5} - 10^{-2}$
8	Общая характеристика синтезированных частиц	поликристаллы	монокристаллы	монокристаллы, сростки	монокристаллы, сростки
9	Наличие генетического центра в монокристаллах алмаза	нет	нет	да	нет
10	Свечение в УФ лучах	нет	нет	да	нет
11	Изотопное фракционирование углерода	нет	нет	да	нет

В области термодинамической метастабильности выращивание монокристаллов алмаза размером ~1 карат и более требует незначительных энергетических и материальных затрат, однако является все же проблемой, обусловленной свойствами углерода, который в атомарном виде на земле не встречается. Для выращивания монокристаллов необходим углеродсодержащий материал, способный при соответствующих физических воздействиях выделять атомарный углерод, и организация его доставки к поверхности алмаза. В целом процесс роста может быть дискретным и независимым от продолжительности перерывов между этапами наращивания [12].

Известные гипотезы образования алмаза в природе и промышленные технологии производства синтетических алмазов в основе своей эксплуатируют роль параметров, лежащих в поле термодинамической стабильности алмаза, однако перспективы развития производства синтетических алмазов, в том числе ювелирного качества, следует связывать с неэнергоёмкими технологиями.

#### Литература

1. Соболев В.В., Слободской В.Я., Егоров П.А. Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. – Черногловка: ОИХФ РАН, 1989. – С. 69–72.
2. Trueb L.F. J. of Appl. Phys. – 1968. – Vol 39, N10. – P. 4706–4716.
3. Sobolev V.V., Taran Y.N., Gubenko S.I. J. de

Physigne (France). – 1997. – V.7. – P. 73–75.

4. Alder B.J., Christian R.H. Phys. Rev. Lett. – 1961. – Vol 7, N10. – P. 367–369.

5. Слободской В.Я., Соболев В.В. Химическая физика. – 1989. – № 8. – С. 137–141.

6. Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А. и др. Природные и синтетические алмазы. – М.: Наука, 1988. – 221 с.

7. Соболев В.В., Слободской В.Я. //Кристаллография. – 1985. – Т.30, № 6. – С. 1213–1214.

8. Бреусов О.Н., Волков В.М., Дробышев В.Н. и др. Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. – Киев: ИСМ АН УССР. – 1983. – С. 19-51.

9. Бреусов О.Н., Таций В.Ф., Шунина И.Г. // Синтетич. алмазы. – 1989. – №1. – С. 25-28.

10. Соболев В.В. Геология алмазов – настоящее и будущее. – Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2005. – С. 1580–1598.

11. Гаранин В.К. //Минералогический журнал. – 1990. – 12, № 5. – С. 28–36.

12. Соболев В.В., Слободской В.Я., Баранов П.Я. и др. //Записки Всероссийского минералогического общества. – 1992. – № 3. – С. 118–123.

## ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ АГЛОМЕРАТОВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ВЫСОКО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А.И. Лямкин<sup>1,2</sup>, В.П. Исаков<sup>1,2</sup>, З.Д. Гасанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский Федеральный Университет, г.Красноярск, ул.Киренского 26 «б»,

<sup>2</sup>ОМЭ КНЦ СО РАН

e-mail: zamir-gasanov@yandex.ru

Исключительные перспективы применения в науке, технике и промышленности открывают ультрадисперсные алмазы и материалы на их основе. Их получение и широкое использование являются важным фактором научно-технического прогресса.

Развитие нанотехнологий сдерживается дороговизной методов получения наноматериалов и их малой производительностью.

Привлекательной особенностью детонационных наноалмазов (рисунок 1) является чрезвычайно узкое распределение по размерам кристаллических ядер: как правило, при применяемых режимах синтеза этот размер составляет около 4 нм. Однако, из-за большой поверхностной энергии наноалмазный порошок, как и другие вещества в ультрадисперсном состоянии, состоит не из отдельных нанометровых частиц, а из их агломератов.

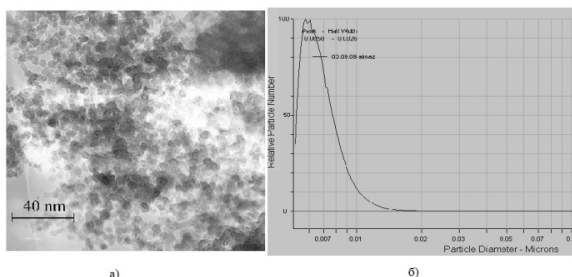


Рисунок 1. – Детонационные наноалмазы:

а) микрофотография [2];

б) относительное распределение количества частиц наноалмазов по размерам. По горизонтальной оси отложен диаметр частиц в микронах, а по вертикальной относительное число частиц. Из приведенной диаграммы видно, что наибольшее количество частиц находится в диапозоне от 5 до 8 нм.

Применение наноалмазов, полученных высокопроизводительным детонационным методом [1], в жидких средах (смазки, электролиты для гальванических износостойких и защитных покрытий, полировальные составы и др.) часто ограничено присутствием агломератов, образовавшихся в технологическом процессе выделения алмазов из продуктов синтеза и сушки. Так, в водной суспензии присутствуют агрегации размером от сотен до нескольких тысяч нанометров (рисунок 2). Удивительным при этом является прочность агрегатов с размером около 100 нм [1].

Существуют следующие методы дезинтеграции материалов: механический, физический, химический, физико-химический, химико-термический. Большинство перечисленных методов сложны,

имеют незначительную эффективность, бо́льшую энергоёмкость.

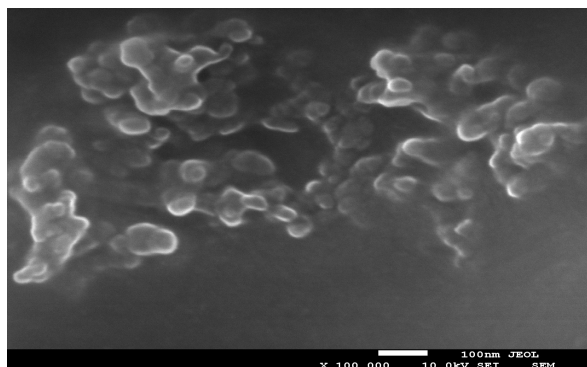


Рисунок-2- Электронно-микроскопическое изображение наноалмазных агрегаций

Адгезия частиц нано-порошков обусловлена силами, которые зависят как от свойств частиц, так и от свойств окружающей среды. Силы адгезии - молекулярные, электрические кулоновские, капиллярные определяются различными физическими механизмами взаимодействия частицы и среды, зависят от свойств и состояния поверхности, внешних факторов, формы и размеров частиц, времени взаимодействия.

Достаточно очевидно, что наноалмазный кластер, в котором число поверхностных атомов сопоставимо с числом объемных, не может существовать изолированно. Ненасыщенные поверхностные связи приведут к агрегации наноалмазов. Электронная микроскопия показала что, частицы наноалмаза агрегируют, образуя последовательную иерархическую систему - первичные агрегаты объединяют около 100 наночастиц, и имеют, соответственно, размеры около 50-60 нанометров. Первичные агрегаты, в свою очередь, объединяются в более крупные. Можно заметить, что рыхлость агрегатов по мере их укрупнения растет, а плотность падает [5]. Поиск методов дезинтеграции подобных агломератов является актуальной проблемой, равно как и задача повышения устойчивости жидких сред с наноалмазами к разделению.

В работе рассмотрены два эффективных метода воздействия на водную суспензию наноалмазов: кавитация (вращающемся клином с частотой 10 - 20 тысяч об/мин) и лазерное излучение (фемтосекундным лазером Tsunami, длиной волны 800 нм, мощностью 840-860 МВт). Времена воздействия

варьировались от нескольких секунд до нескольких минут. Контроль распределения по размерам осуществлялся анализатором «CPS Disc Centrifuge Model DC 24000».

Еще один метод дезинтеграции - ультразвуковая кавитация, при котором ускорение центробежного поля, в десятки и даже сотни раз может превышать ускорение гравитационного поля, использовался в нашей работе.

Ультразвуковая кавитация представляет собой эффективное средство концентрации энергии звуковой волны низкой плотности в высокую плотность энергии, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков [6].

Однако, мощности используемой нами установки не хватило для эффективной дезинтеграции алмазных нанопорошковых агломератов хранящихся после получения несколько лет. Поэтому, в дальнейшем мы не останавливаемся на этом методе дезинтеграции. Хотя известно, что например, нанопорошки или углеродные нанотрубки имеют тенденцию агломерироваться при перемешивании в жидкости, в то время как создание и использование наноматериалов требует эффективного диспергирования и получения равномерного распределения наночастиц в жидкости. Углеродные нанотрубки прочны и эластичны, но очень склонны к слипанию. Их трудно диспергировать в жидких средах, таких как вода, этанол, масло и т. д. Использование ультразвука - эффективный метод для получения дисперсии, состоящей из отдельных наночастиц за считанные минуты. Такие диспергированные материалы необходимы для осаждения на поверхностях керамических и полимерных материалов [7,8]. На поверхности формируется равномерный однородный покрывающий слой. Наночастицы прикрепляются к поверхности посредством формирования химических взаимодействий с подложкой и не могут быть удалены промывкой.

### Эксперимент №1

Кавитацией называется образование разрывов сплошности жидкости в результате местного понижения давления.

Возникает в тех участках потока, где давление понижается до некоторого критического значения. Присутствующие в жидкости пузырьки газа или пара, двигаясь с потоком жидкости и попадая в область давления меньше критического, приобретает способность к неограниченному росту. После перехода в зону пониженного давления рост прекращается и пузырьки начинают уменьшаться.

Если пузырьки содержат достаточно много газа, то при достижении ими минимального радиуса, они восстанавливаются и совершают несколько циклов затухающих колебаний, а если мало, то пузырек схлопывается полностью в первом цикле.

Таким образом, вблизи обтекаемого тела создается кавитационная зона, заполненная движущимися пузырьками. Сокращение кавитационного пузырька происходит с большой скоростью и сопровождается звуковым импульсом, тем более сильным, чем меньше газа содержит пузырек. Если степень разви-

тия кавитации такова, что возникает и захлопывается множество пузырьков, то явление сопровождается сильным шумом со сплошным спектром от нескольких сотен Герц до сотен кГц. Спектр расширяется в область низких частот по мере увеличения максимального радиуса пузырьков.

Обработка водной суспензии наноалмазов проводилась в трех режимах скорости. Время обработки составляло 1, 1,5 и 2 минуты (Таблица)

Таблица 1-параметры эксперимента

Частота, об/мин	Время обработки, мин.		
	1	1,5	2
10000	1	2	3
15000	4	5	6
20000	7	8	9

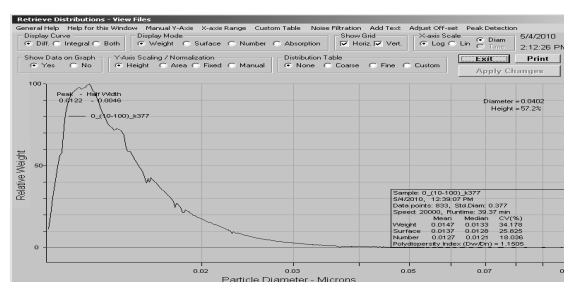


Рисунок 3- Распределение частиц образца после обработки кавитацией

### Эксперимент №2

Облучение водной суспензии наноалмазов с помощью фемтосекундного лазера «Tsunami».

Параметры лазерного облучения:

$\lambda = 800\text{нм}$ ,

$P = 840\text{-}860\text{ МВт}$ ,

$f = 80\text{ МГц}$

Излучение фокусировалось с помощью десятисантиметровой линзы.

Времена обработки водной суспензии наноалмазов: 10-240 минут

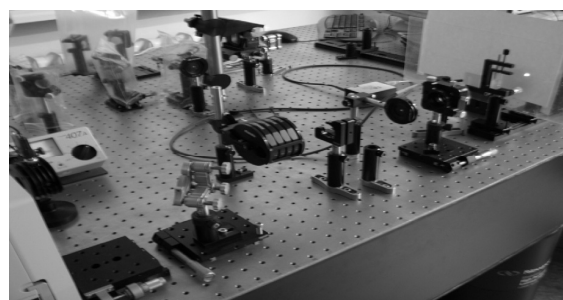


Рисунок 4 -обработка водной суспензии детонационных наноалмазов лазером

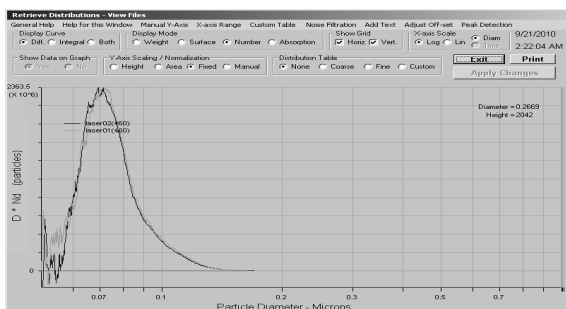


Рисунок 5 - Распределение размеров частиц в суспензии после ее обработки лазером

После проведения экспериментов, в которых менялись интенсивность и время воздействия каждым методом, был сделан сравнительный анализ (Рисунок б). Он показал, что наиболее эффективным и производительным методом дезинтегрирования является кавитация. После такой обработки средний размер агрегатов достигает 40-50 нм при исходном среднем размере около 500 нм. Размер первичного кристалла алмаза составляет 4-5 нм. Лазерная обработка уменьшает размер агломератов – до 70-80 нм. Кавитационный способ имеет существенные преимущества (возможность обработки больших объемов за сравнительно небольшие времена), которые позволяют рассматривать его как перспективный для промышленного применения.

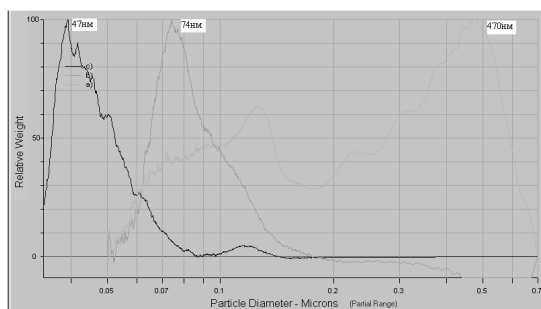


Рисунок 6 - Относительное распределение количества частиц наноалмазов по размерам:

- а) исходный образец без обработки (470 нм);
- б) после обработки лазерным излучением (74 нм) ;
- в) после кавитационной обработки (47 нм)

## Литература

1. А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.П. Ершов, Г.В. Сакович, А.М. Ставер, В.М. Титов. Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР.- 1988.-Т.302.- №3.- С.611-613.
2. N.R. Greiner, D.S. Phillips, J.D. Johnson, and F.Volk, Nature, v.333, 440 (1988).
3. <http://www.gusnanonet.ru/articles/12670/>
4. Лямкин А.И. Образование наноалмазов при динамическом воздействии на углеродосодержащие соединения: Дисс. докт. физ.-мат. наук - Красноярск, 2004. - 321 с.
5. <http://www.ichms.com.uaLibrary/ICHMS03down0506-0507.pdf>
6. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. - М.: Мир, 1967. - Т. 1. - С. 7 - 138.
7. S. Ramesh, Y. Koltypin, R. Prozorov, A. Gedanken. Ultrasound Driven Deposition and Reactivity of Nanophasic Amorphous Iron Clusters with Surface Silanols of Submicrospherical Silica // Chem. Mater. - 1997. - Vol. 9 - P. 546.
8. V.G. Pol, R. Reisfeld, A. Gedanken. Sonochemical synthesis and optical properties of europium oxide nanolayer coated on titania // Chem. Mater., 2002. - Vol. 14 - P. 3920.

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ: КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗИНА

Н.К. Еременко, Г.Ю. Сименюк

Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН, 650000, Кемерово, пр-т Советский, 18, e-mail: iuxm@yandex.ru

Химические методы получения наноразмерных частиц металлов позволяют в широких пределах регулировать их дисперсность, стабильность, а также механические, электрические, оптические и другие свойства [1 - 4]. Поэтому представляет интерес изучение процесса восстановления солей металлов с целью отработки методик получения металлических порошков с заранее заданными характеристиками. Одним из наиболее эффективных и доступных восстановителей является гидразин. К настоящему времени известно много работ по восстановлению солей металлов гидразином [5 - 8], однако некоторые аспекты до сих пор еще недостаточно исследованы, остаются актуальными и требуют дальнейшего изучения.

Восстановление металлов [1] в растворах в общем случае протекает с ускорением, на зависимости степени превращения по восстанавливаемому продукту ( $\alpha = (C_o - C) \cdot C_o^{-1}$ , где  $C_o$  и  $C$  – начальная и текущая концентрации ионов восстанавливаемого металла в растворе) от времени реакции  $\tau$  (рис. 1) можно выделить три характерные области: индукционный период  $\tau_u$ , участки ускорения и затухания превращения. Во время  $\tau_u$  происходит образование отдельных атомов или кластеров металла (~1 нм) и устойчивых зародышей (до 10-15 нм). Резкое увеличение скорости реакции после окончания  $\tau_u$  происходит за счет одновременно протекающего процесса возникновения новых и роста возникших ранее частиц металла.

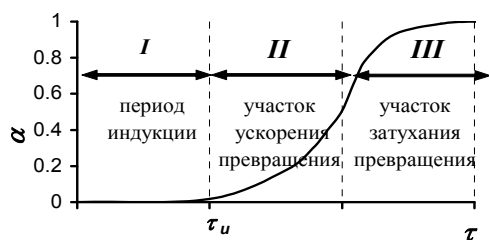


Рисунок 1 - Зависимость степени превращения по восстанавливаемому продукту  $\alpha$  от времени реакции  $\tau$ .

Начальная стадия [1] химического восстановления ионов металлов, приводящая к образованию и росту частиц твердой фазы (при  $\alpha < 10-20\%$ ), описывается уравнением автокаталитических гетерогенных реакций:  $\alpha = k \cdot (\tau - \tau_u)^n$ , где  $k$  – константа скорости;  $n$  – показатель степени, учитывающий площадь поверхности растущих частиц (для сферических частиц  $n = 3, 2 \div 3, 7$ ; для несферических частиц  $n \approx 2$ ). На последующих стадиях, при  $\alpha > 25\%$ , скорость зависит не только от поверхности растущих частиц, на которой протекает реакция, но и от

концентрации компонентов. Кинетические кривые восстановления вплоть до глубоких стадий превращения, протекающих в условиях избытка восстановителя, описываются следующим уравнением:  $\alpha = 1 - e^{-k \cdot \tau^n}$ .

Следует отметить, что механизм и кинетика процесса восстановления ионов металлов гидразином в растворе еще недостаточно изучены, так как необходимо учитывать, что параллельно с основным процессом происходит разложение и окисление гидразина [9, 10].

Согласно [6, 11], реакция разложения гидразина при температуре ниже 300°C идет по двум возможным направлениям:  $N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$  (1)



Селективность по водороду можно рассчитать [6] по формуле:  $X = \frac{2|H_2|}{2|H_2| + 3|NH_3|}$  (3)

В работах Танатара С.М. (1902 г.) показано [9], что в присутствии активной платины реакция разложения сульфата гидразина происходит по уравнению (2), что согласуется с результатами работы [12] где примесь водорода не превышала 1,5%. Введение гидроксида натрия [9] способствовало увеличению количества водорода в продуктах разложения:  $3N_2H_4 \rightarrow 2N_2 + 3H_2 + 2NH_3$  (4)

Следует отметить, что реакция разложения гидразина представляет [10,13,14] большой практический интерес при создании жидких ракетных топлив и для химического хранения водорода, водородных топливных ячеек, которые, в перспективе, могут использоваться в экологически чистой энергетике будущего. Наиболее эффективными катализаторами разложения гидразина, на основании литературных данных, являются Ir [15, 16, 17] и биметаллические системы: Pd-Ni [18], Ir-Ru [19]. Металлический Pd и биметаллические системы Pd-Zn, Pd-Co, Pd-Ag, согласно [18, 20], практически не проявляют каталитические свойства в реакции разложения гидразина.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе исследована кинетика восстановления сульфата меди, нитрата серебра, тетрахлоропалладата калия, хлорида кобальта и хлорида никеля гидразингидратом в водной среде в атмосфере аргона. Инертная атмосфера необходима для предотвращения окисления гидразина в ходе реакции. Реакцию восстановления проводили следующим образом [21]: в стеклянный реактор с магнитной мешалкой, термостатированный при заданной температуре, вносили навеску соли металла, приливали дистиллированную воду (100 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение 5

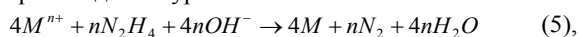
минут до полного растворения соли металла. Реактор герметично соединили с термостатируемой бюреткой при атмосферном давлении и продували аргоном в течение 15 мин. Затем в систему с помощью шприца вводили определенный объем 64%-ного раствора гидразина. За ходом реакции следили изменению объема газа в измерительной системе через определенные промежутки времени.

Условия реакции подбирались для каждого металла индивидуально. Восстановление солей палладия и серебра гидразином проводили при 0°C. Для восстановления меди необходимы  $t \geq 30-40^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} \geq 7-8$ . С никелем –  $\text{pH}=9-10$ ,  $t = 70-80^\circ\text{C}$ . Восстановление кобальта возможно при  $\text{pH} > 12-13$  и при температуре 80-90°C.

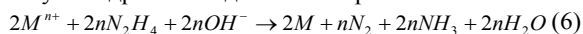
Также исследовано разложение гидразина на нанопорошках меди, никеля, кобальта и палладия в водной среде в атмосфере воздуха и инертного газа (Ar) при  $t = 70^\circ\text{C}$ . Нанопорошки металлов для каталитического разложения гидразина получали восстановлением соответствующих солей гидразином. Полученные порошки исследованы методом РФА, размер кристаллитов – 30-50 нм.

### Обсуждение результатов

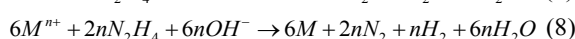
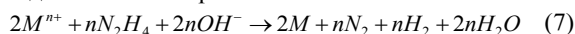
Восстановление ионов металлов (M) гидразином происходит по уравнению:



согласно которому, молекула гидразина отдает 4 электрона. В работе [6] предполагается возможность протекания реакции и по механизму, в котором молекула гидразина отдает 1 электрон.



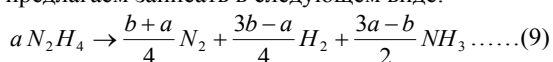
Можно также рассчитать предполагаемые уравнения реакции в случае, когда молекула гидразина отдает 2 и 3 электрона.



Ранее [21] нами было показано, что восстановление сульфата меди гидразином преимущественно идет по уравнению (5), так как при восстановлении 2 моль сульфата меди выделяется примерно 1 моль газообразных продуктов, в основном, азота. Другие механизмы (6)-(8) менее вероятны. Это не согласуется с результатами работы [6], где при восстановлении серебра и меди ( $\text{pH} \geq 11$ ) процессы по уравнению (5) и (6) рассматриваются с равной вероятностью, так как образование аммиака, вероятно, обусловлено не протеканием реакции по уравнению (6), а разложением гидразина.

В настоящей работе изучен вклад реакции восстановления солей металлов гидразином и разложения гидразина в общую кинетику процесса.

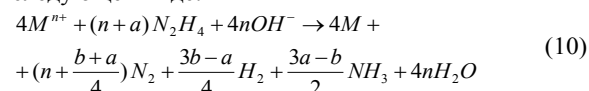
Общее уравнение реакции разложения гидразина предлагаем записать в следующем виде:



Где  $a$  – количество разложившегося гидразина, моль;  $b$  – общее количество газообразных продуктов, выделяющихся при разложении гидразина, моль.

Уравнение (9), предложенное нами для обработки экспериментальных данных, имеет множество решений в интервале значений  $(b/3) \leq a \leq 3b$  и представляет собой комбинацию из нескольких уравнений (1) и (2), которые являются решениями уравнения (9) при  $a$ , равном  $b/3$  и  $3b$ . В зависимости от природы металла, концентрации реагентов, pH, температуры и других факторов количество выделяющихся газов может существенно различаться.

Общее уравнение реакции восстановления солей металлов гидразином в инертной атмосфере с учетом разложения гидразина можно представить в следующем виде:



На рисунке 2 приведены кинетические кривые зависимости объема выделившихся газообразных продуктов в ходе реакции восстановления переходных металлов гидразином от времени реакции.

Очевидно, что в зависимости от природы металла характер кинетических кривых и количество выделившихся газообразных продуктов существенно изменяется. При восстановлении меди, серебра и палладия количество образующихся газообразных продуктов ( $N_2$  и  $H_2$ ) превышает количество азота, рассчитанное по реакции (5) на 5-10%, а в случае с никелем и кобальтом – в 10-16 раз. Таким образом, разложение гидразина практически не влияет на кинетику восстановления меди, серебра и палладия, а в случае восстановления никеля и кобальта, наоборот, вносит более ощутимый вклад. Более того, на кинетических кривых восстановления хлорида никеля и хлорида кобальта гидразином, практически невозможно разделить параллельно идущие процессы разложения гидразина по уравнениям (1) и (2) и восстановления солей металла по уравнению (5). Также видно, что при восстановлении хлорида кобальта, нитрата серебра, тетрахлооропалладата калия,  $\tau_u$  вначале процесса восстановления практически незаметен. В случае с хлоридом никеля, даже в присутствии NaOH отчетливо виден индукционный период, а тип кинетических кривых соответствует рисунку 1.

При восстановлении сульфата меди (кривая  $\varepsilon$ ) на первой стадии образуется оксид одновалентной меди. Затем следует  $\tau_u$ , в ходе которого начинают образовываться кластеры меди, далее реакция заметно ускоряется, т.о. вторая стадия восстановления сульфата меди имеет тип кинетических кривых (рисунок 1).

В присутствии NaOH первая стадия восстановления сульфата меди замедляется, однако практически исчезает  $\tau_u$  и, в целом, реакция проходит быстрее. Также очевидно, что в щелочной среде увеличивается количество газообразных продуктов на 20% по сравнению с рассчитанным по уравнению (5), что свидетельствует о более сильном разложении гидразина в щелочной среде, что согласуется с литературными данными [9].

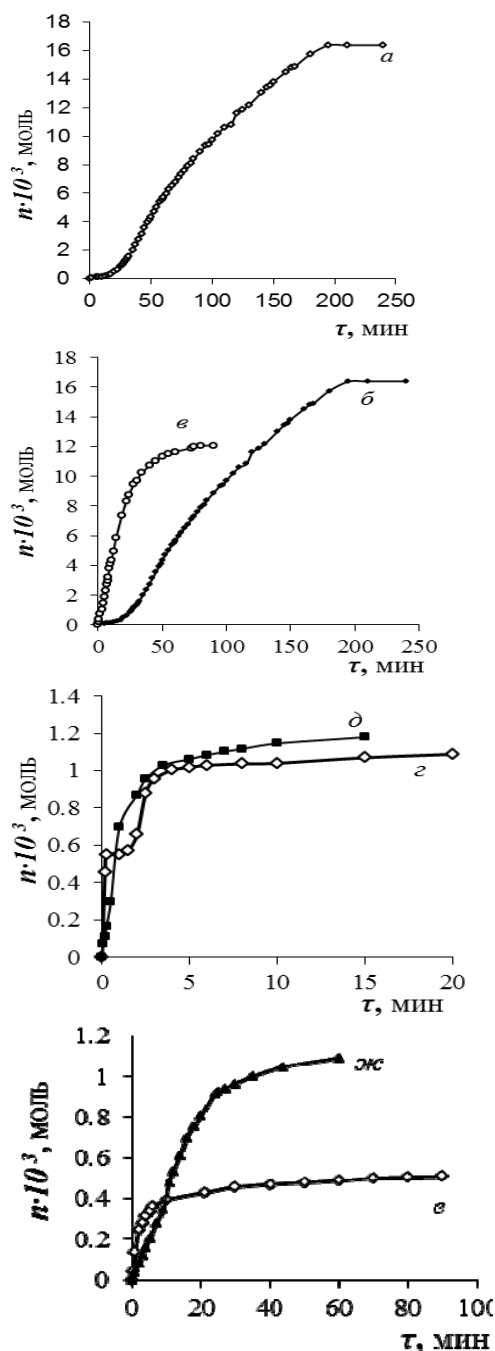


Рисунок 2 - Кинетические кривые восстановления солей металлов гидразингидратом: а) 2 ммоль  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 20 ммоль  $N_2H_4$ , 5мл раствора,  $80^\circ C$ ; б) 2 ммоль  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , 20 ммоль  $N_2H_4$ , 25 ммоль  $NaOH$ , 20мл раствора,  $80^\circ C$ ; в) 2 ммоль  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , 20 ммоль  $N_2H_4$ , 50 ммоль  $NaOH$ , 20мл раствора,  $80^\circ C$ ; г) 2 ммоль  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 20 ммоль  $N_2H_4$ , 50мл раствора,  $50^\circ C$ ; д) 2 ммоль  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , 20 ммоль  $N_2H_4$ , 10 ммоль  $NaOH$ , 50 мл раствора,  $50^\circ C$ ; е) 2 ммоль  $AgNO_3$ , 2 ммоль  $N_2H_4$ , 50 мл раствора,  $0^\circ C$ ; жс) 2 ммоль  $K_2PdCl_4$ , 2 ммоль  $N_2H_4$ , 50 мл раствора,  $0^\circ C$

Реакцию восстановления солей серебра, палладия и меди до полного прекращения

выделения газов не проводили, так как к концу реакции скорость выделения газообразных продуктов резко падает до 0,001-0,01 мл/мин, следовательно разложение гидразина незначительное и практически не влияет на кинетику процесса восстановления.

На основании кинетических кривых и уравнений (5), (9) и (10) оценен вклад разложения гидразина в общую кинетику процесса восстановления. В случае никеля и кобальта реакции проводили до полного разложения гидразина и восстановления металла, что позволило оценить количество газов, образующихся непосредственно при разложении гидразина. На основании полученных данных установлено какая реакция разложения гидразина, по уравнению (1) или (2), доминирует при тех или иных условиях. Также была рассчитана селективность по водороду для реакции разложения гидразина по формуле (3).

При проведении восстановления хлорида никеля разложение гидразина сопровождается выделением ~3 моль газов на ~2 моль гидразина:

$8N_2H_4 \rightarrow 5N_2 + 7H_2 + 6NH_3$ . Данное уравнение может быть выражено через ур-я (1) и (2):  $(7 \times (1) + 3 \times (2)) / 2$ . Селективность по водороду  $X = 43,75\%$ .

В случае восстановления никеля в присутствии  $NaOH$  разложение гидразина сопровождается выделением 4 моль газообразных продуктов на 5 моль гидразина:  $20N_2H_4 \rightarrow 9N_2 + 7H_2 + 22NH_3$ .

Данное уравнение можно представить в следующем виде через ур-я (1) и (2):  $(7 \times (1) + 11 \times (2)) / 2$ . Селективность по водороду  $X = 17,5\%$ .

Таким образом в щелочной среде преобладает разложение по ур-ю (2) и количество аммиака в продуктах разложения возрастает.

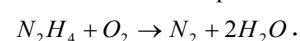
При восстановлении кобальта разложение гидразина происходит с выделением 3 моль газообразных продуктов на 5 моль гидразина.

$5N_2H_4 \rightarrow 2N_2 + H_2 + 6NH_3$ . Которое можно представить в следующем виде:  $1 \times (1) + 3 \times (2) / 2$ . Селективность по водороду  $X = 10\%$ .

Следовательно при восстановлении никеля образуется больше газообразных продуктов, чем при восстановлении других металлов.

Также исследовано разложение водных растворов гидразина на наноразмерных порошках  $Cu$ ,  $Ni$ ,  $Co$  и  $Pd$  в атмосфере воздуха и в атмосфере аргона при температуре  $70^\circ C$ . В случае с никелем, кобальтом и палладием количество взятого гидразина составляло 2 ммоль, в случае меди – увеличение количества гидразина до 20 ммоль и навески нанопорошка до 2000 мг обусловлено очень низкой скоростью разложения гидразина.

Кинетические кривые приведены на рисунке 3. Видно, что при каталитическом разложении растворов гидразина на нанопорошках металлов в атмосфере  $Ag$  количество выделяющихся газообразных продуктов больше, чем при разложении в атмосфере воздуха. По всей вероятности это обусловлено окислением гидразина кислородом воздуха:



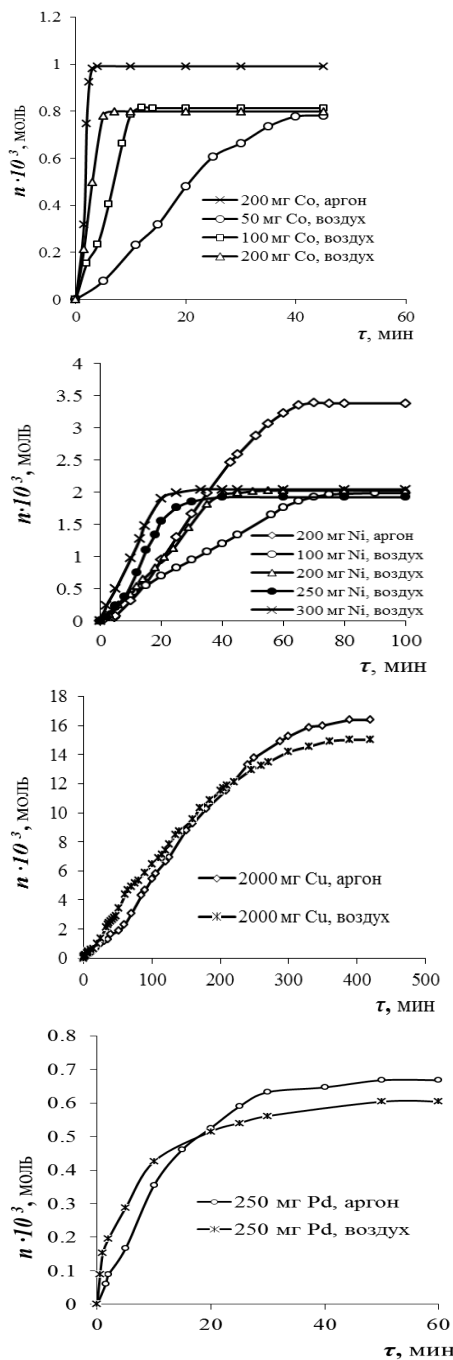


Рисунок 3 - Кинетические кривые разложения гидразина на нанопорошках металлов: а) кобальта, б) никеля; в) меди, г) палладия.

При использовании Cu и Pd в качестве катализаторов окислению подвергается 6 и 14% гидразина, соответственно. При использовании нанопорошков кобальта и никеля – 20 и 40%. Следовательно, никель является более эффективным катализатором окисления гидразина кислородом воздуха.

Установлено, что количество газообразных продуктов при каталитическом разложении гидразина зависит от природы металла и не изменяется при

увеличении навески катализатора. На основании кинетических кривых разложения гидразина в атмосфере аргона были рассчитаны реакции разложения гидразина по уравнению (9) и селективность по водороду X.

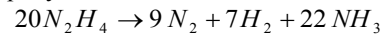
Так, при разложении гидразина на нанопорошках кобальта на 2 моль гидразина выделяется 1 моль газообразных продуктов, следовательно, реакцию разложения гидразина можно представить в следующем виде:  $8N_2H_4 \rightarrow 3N_2 + H_2 + 10NH_3$ .

Выражаем через уравнения (1), (2):  $(1 \times (1) + 5 \times (2)) / 2$ . Селективность по водороду X = 6,25%.

Разложение гидразина на нанопорошках никеля сопровождается выделением 3,5 моль газообразных продуктов на 2 моль гидразина.

$16N_2H_4 \rightarrow 11N_2 + 17H_2 + 10NH_3$ , или через уравнения (1) и (2):  $(17 \times (1) + 5 \times (2)) / 2$ . Селективность по водороду X = 53,125%.

В ходе разложения гидразина на нанопорошках меди на 5 моль гидразина образуется 4 моль газообразных продуктов.



Данное уравнение можно представить в следующем виде:  $(7 \times (1) + 11 \times (2)) / 2$ . Селективность по водороду X = 17,5%.

При разложении гидразина на металлическом палладии на 3 моль гидразина образуется ~1 моль газообразных продуктов. Следовательно, разложение преимущественно идет по уравнению (2) и водорода практически не образуется (X=0%), преобладает разложение с образованием аммиака. Наибольшее же количество водорода выделяется при разложении гидразина на нанопорошках никеля.

Предполагается исследование соотношения газообразных продуктов на различных этапах восстановления солей металлов и разложения гидразина с помощью газового хроматографа с целью дальнейшего уточнения механизма реакции.

Кроме того рассчитана скорость образования газообразных продуктов W<sub>1</sub> и скорость разложения гидразина W<sub>2</sub> (по времени полуреакции):

$$W_1 = \frac{n(N_2 + H_2)}{n(M) \cdot n(N_2H_4) \cdot \tau}; \quad W_2 = \frac{n(N_2H_4)}{n(M) \cdot \tau}$$

Результаты представлены в таблице.

Таблица - Скорость разложения гидразина на нанопорошках металлов.

M	W <sub>1</sub> , $\frac{\text{моль}(N_2 + H_2)}{\text{моль M} \cdot \text{моль } N_2H_4 \cdot \text{мин}}$		W <sub>2</sub> , $\frac{\text{моль } N_2H_4}{\text{моль M} \cdot \text{мин}}$	
	воздух	Ar	воздух	Ar
Co	22,02	55,01	0,110	0,176
Ni	17,45	17,48	0,023	0,021
Pd	12,21	7,45	0,072	0,051
Cu	0,98	0,92	0,002	0,002

где n(N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>) – количество выделившихся газообразных продуктов, моль; n(M) – количество металла, моль; n(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) – количество гидразина, моль



На основании представленных данных исследованные металлы могут быть расположены в следующей последовательности по каталитической активности в реакции разложения гидразина  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Pd} < \text{Co}$ . Наиболее эффективный катализатор разложения гидразина – кобальт.

Таким образом, в работе исследована кинетика восстановления солей металлов гидразином по скорости выделения газообразных продуктов. Установлено, что характер кинетических кривых зависит от природы металла. Оценен вклад процесса разложения гидразина в общую кинетику процесса восстановления в зависимости от природы металла. Обнаружено, что при восстановлении серебра, палладия и меди разложение гидразина незначительное и практически не влияет на кинетику процесса восстановления. При восстановлении никеля и кобальта гидразин практически полностью разлагается. Установлено, что наибольшей каталитической активностью в реакции разложения гидразина обладают нанопорошки кобальта. Наибольшая селективность по водороду ( $X=53\%$ ) – при разложении гидразина на нанопорошках никеля. Проводятся дальнейшие исследования влияния различных факторов (температуры, pH, модификаторов и др.) на активность и селективность по водороду нанопорошков никеля и кобальта, а также би- и полиметаллических систем на их основе в реакции разложения гидразина, которая широко используется в реактивных двигателях на жидком топливе, а также для химического хранения водорода.

#### Литература

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. – М.: Изд-во «Университетское», 1987. – 270 с.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия. — М.: КДУ, 2009. — 336 с.
3. Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. // ЖПХ. – 2002. – Т. 75. – Вып. 11. – С. 1772-1775.
4. Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. // ЖПХ. – 2009. – Т. 82. – Вып. 6. – С. 926-930.
5. Zhi Gang Wua, Munozb M., Monteroc O. // Adv. Powder Techn. – 2010. – Vol. 21. – P. 165-168.
6. Chen J. P., Lim L.L. // Chemosphere. – 2002. – Vol. 49. – P. 363-370.
7. Захаров Ю.А., Колмыков Р.П. // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 137-140.
8. Образцова И.И., Сименюк Г.Ю., Еременко Н.К. // ЖПХ. – 2006. – Т. 79. – Вып. 10. – С. 1626-1629.
9. Одрит, Л. Химия гидразина. – М.: Наука, 1980. – С. 112-147.
10. Греков А. П., Веселов В. Я. Физическая химия гидразина. – Киев: Наук. думка, 1979. – 261 с.
11. Chen X., Zhang T., Zheng M. et al. // J. of Catal. – 2004. – Vol.224. – P. 473-478
12. Ананьев А.В., Болтоева М.Ю., Сухов Н.Л. и др. // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 531-534.
13. Коломенцев А.И., Байков А.В., Мартыненко С.И. и др. // Изв. вузов. Авиац. техника. – 2010. – № 2. – С. 53-55.
14. ГОСТ Р ИСО 15859-7-2010. Системы космические. Характеристики, отбор проб и методы анализа текучих сред. Ч. 7. Ракетное топливо на основе гидразина. М.: Стандартинформ, 2011. – 7 с.
15. Papapolumerou G.A.-P., Botis A.G. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1993. – Vol.49. – No. 2. – P.339-3444.
16. Zhang P.-X., Wang Y.-G., Huang Y.-Q. et al. // Catal. Today. 2011.– Vol. 165–P. 80–88.
17. Vieira R., Bastos-Netto D., Ledoux M.-J., Pham-Huu C. //Appl. Catal. A: Gen. – 2005. –Vol.279. – P. 35-40.
18. Ершов Б.Г., Ананьев А.В., Абхалимов Е.В. и др. // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т.6. – №. 5-6. – С. 79-84.
19. Soares Neto T.G., Cobo A.J.G., Cruz G.M. // Applied catalysis A: General. – 2003. – V.250. – P.331-340.
20. Ершов Б. Г., Абхалимов Е. В., Ананьев А. В. // ДАН. – 2011. – Т. 439. – № 5. – С. 621-624.
21. Сименюк Г.Ю., Образцова И.И. //Материалы 10-ой Междунар. научн. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». – Т. 2. – Кемерово: Кузбассвузиздат, 2007. – С.354-357.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ C- Co-Gd

Ларионова И.И.<sup>1</sup>, Дзидзигури Э.Л.<sup>2</sup>, Багдасарова К.А.<sup>3</sup>, Карпачева Г.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского, 119017, г. Москва, Старомонетный пер, 31, e-mail: i.i.larionova@bk.ru,

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, 119049, Москва, Ленинский пр., д.4,

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29

В наши дни технология достигла такого уровня совершенства, что микрокомпоненты становятся всё менее используемыми в современной технике, и начинают постепенно вытесняться наноконпонентами. Тем самым подтверждается тенденция к всё большей миниатюризации электронных приборов. Возникла необходимость освоения нового уровня интеграции – наноуровня. Вследствие этого появилась потребность в получении транзисторов, проволок с размерами в диапазоне от 1 до 20 нанометров. Решением этой проблемы стало в 1985г. открытие нанотрубок, но изучать их стали только начиная с 1990 г., когда данные материалы научились получать в достаточных объемах.

В настоящее время область применения углеродных нанотрубок растет и расширяется. В зависимости от угла ориентации графитовой плоскости, составляющей нанотрубку относительно ее оси (хиральность), нанотрубка может либо обладать металлической проводимостью, либо иметь полупроводниковые свойства. Углеродные нанотрубки применяются в медицине, для создания соединений между биологическими нейронами и электронными устройствами в новейших нейрокомпьютерных разработках. Среди других возможных применений – полевые эмиттеры, зонды для туннельных микроскопов, квантовые проводники, измерительные устройства и другие [1].

Изучение элементного и фазового состава, морфологии, распределение частиц в образцах позволяет получить информацию об оптимальных условиях получения и свойствах материала.

Применение кобальта и гадолиния в качестве наполнителя в углеродных образцах обусловлено, с одной стороны, каталитическим воздействием этих металлов на рост углеродных нанотрубок, с другой стороны они придают материалу особые свойства. Сплавы кобальта и гадолиния позволяют создавать носители информации с колоссальной плотностью записи.

В связи с этим представляет интерес изучение влияния условий получения и природы прекурсоров на металл-углеродные композиты.

Металл-углеродные композиты были получены методом ИК-пиролиза прекурсоров при температурах 400-1000°C. Пиролиз осуществлялся в камере установки импульсного фотонного отжига в атмосфере аргона.

Прекурсорами служили растворы полиакрилонитрила (ПАН) с солями металлов  $\text{CoCl}_2\text{-GdCl}_3$  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 пересчете на металл в исходном растворе составляла 20 и 10 масс.%, соответственно.

Фазовый состав полученных образцов изучен на рентгеновском дифрактометре «Дифрей» с фокусировкой по Брегга-Бретано.

С помощью просвечивающего электронного микроскопа EM-301 фирмы «Philips» с ускоряющим напряжением 60-80 кВ исследована морфология образцов методом электронной микроскопии, проведен элементный анализ методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), так же к результатам рентгенофазового анализа дополнительно изучен фазовый состав методом электроннографического анализа.

Электронно-зондовый микроанализ позволил получить данные по количественному элементному анализу и распределению элементов в образце на микрозонде-микроскопе РАМ-30μ.

### Обсуждение полученных результатов

Изучение полученных образцов показали, что наноконпозиты состоят из трех основных фаз: C, β-Co и гадолинийсодержащего соединения ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$  для образцов, полученных из ацетилацетанатов, и  $\text{GdOCl}$  для образцов на основе хлоридов). Увеличение температуры ИК-пиролиза приводит к графитизации полиакриланитрила, образованию и росту свернутых плоскостей и переплетенных углеродных волокон на металлических частицах кобальта и гадолинийсодержащих соединений. Металлические частицы инкапсулированы в сферическую углеродную матрицу и углеродные чешуйки.

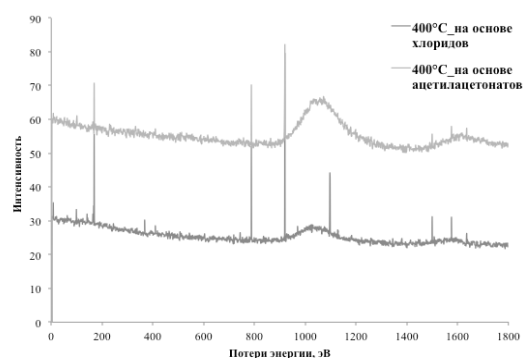


Рисунок 1 – Спектры  $L_3$ -края кобальта в образцах на основе хлоридов и ацетилацетанатов

С помощью метода СХПЭЭ по значениям пороговой энергии и формы края поглощения была проведена идентификация материала и получена информация о химической связи данного элемента. Установлено, что на элементный состав полученных образцов влияют условия получения и используе-

мые прекурсоры. Из рисунка 1 видно, что образование металлического Co в образцах на основе  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-Gd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  протекает активней, чем в образцах на основе  $\text{CoCl}_2\text{-GdCl}_3$ .

На рисунке 2 представлена часть спектра потерь энергии электронов от 200 до 1400 эВ на образце С-Со-Gd на основе ПАН и  $\text{CoCl}_2\text{-GdCl}_3$ , полученный при 800°C от частицы  $\text{GdOCl}$  (рис. 2а). В области высоких потерь энергии электронов можно увидеть небольшие пики потерь энергии, обусловленных возбуждением внутренних оболочек элементов матрицы оксихлорида гадолиния – L<sub>1</sub>-края хлора, К-края углерода, К-края кислорода и M<sub>4,5</sub>-края гадолиния.

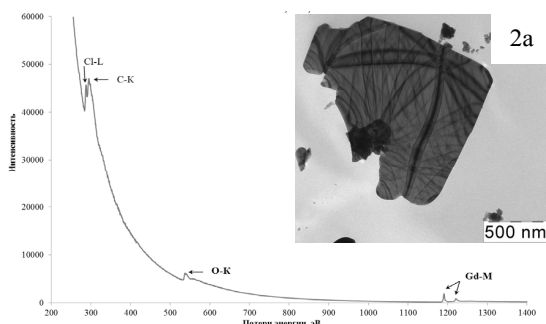


Рисунок 2 – Спектр потери энергии электронов ПАН-20Co/10Gd при T=800 °C на основе хлоридов

При увеличении масштаба потерь энергии электронов можно более подробно изучить спектры. На рисунке 3 показаны спектры углерода и хлора. Как видно из спектра, по потере энергии электронов в материале наблюдается углерод с графитоподобной структурой с энергией 293 эВ, характерной для σ-связи (C-C, табличное 291 эВ). Пик с положением является широким, указывая на то, что межатомные расстояния σ-связи непостоянны [2].

Также идентифицируется небольшой пик Cl с энергией 286 эВ.

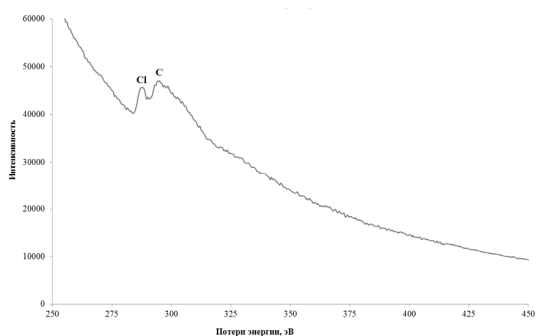


Рисунок 3 – Спектр потери энергии электронов ПАН-20Co/10Gd при T=800 °C на основе хлоридов

Из результатов картирования по элементному составу видно, что и кобальт, и гадолиний равномерно распределены в углеродной матрице.

В таблице представлен количественный анализ металл-углеродных композитов. Из полученных результатов видно, что расчетное соотношение ко-

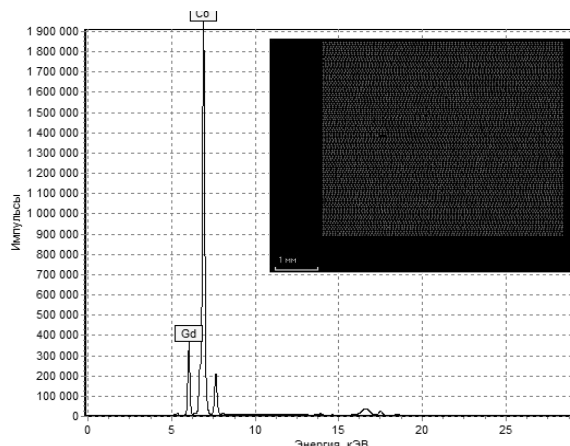


Рисунок 4 – Элементное картирование и спектр образца ПАН-20Co/10Gd, 1000 °C на основе хлоридов

балта и гадолиния сохраняется и после пиролиза.

Содержание металлов в образцах на основе ПАН и  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{-Gd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  при всех температурах ИК-пиролиза почти одинаково. Этот факт указывает на сходство процессов фазообразования при различных температурах из данных прекурсоров.

В металл-углеродных композитах на основе ПАН и  $\text{CoCl}_2\text{-GdCl}_3$  содержание кобальта при 400°C и 500°C больше заданного, что предположительно связано с промежуточным комплексобразованием при низких температурах.

Таблица - Количественный элементный анализ

T, °C	ПАН-20Co/10Gd из хлоридов		ПАН-20Co/10Gd из ацетилацетонатов	
	Содержание элемента, масс. доля, %			
	Co	Gd	Co	Gd
400	65,43	31,56	60,41	38,44
500	66,00	33,09	60,66	38,67
600	-	-	59,88	39,90
700	-	-	60,96	38,55
800	-	-	60,80	38,89
900	-	-	61,24	37,93
1000	61,12	38,88	60,76	38,69

Таким образом, установлено, что в образцах на основе ацетилацетонатов формирование фазы металлического кобальта протекает активней. С увеличением температуры ИК-пиролиза образуется углерод графитоподобной структуры. Благодаря способу получения прекурсоров химическим методом металлические частицы равномерно распределены в углеродной матрице.

### Литература

- Ю.С. Буранова. Изучение нанотрубок с кобальтом в качестве наполнителя методами просвечивающей электронной микроскопии. Физика, электроника, нанотехнологии. ТРУДЫ МФТИ. – 2011. Т.3. - № 3. - С 30-41.
- Д. Синдо, Т. Оикава. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия. Москва: Техносфера, 2006. – 256 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

*А.В. Дунаев<sup>1</sup>, М.А. Шехурдина<sup>1</sup>, М.Н. Фильков<sup>2</sup>, Г.Г. Крушенко<sup>3,4</sup>, С.Н. Решетникова<sup>4</sup>*

<sup>1</sup> Центр коллективного пользования исследовательским оборудованием в Россельхозакадемии, 109428, Москва, 1-й Институтский пр., 1. Тел. 8(499)174-83-93. Факс. 8(495)371-01-25; e-mail: laboratory8@mail.ru

<sup>2</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства 109456, Москва, 1-й Вешняковский проезд, 2, Тел.: 8 (499) 171-19-20. Факс: 8 (499) 170-51-01. E-mail: filkov48@yandex.ru

<sup>3</sup> Институт вычислительного моделирования СО РАН 660036. Красноярск, Академгородок, строение 44. Тел.: 8(391)290-51-36. Факс: 8(391) 290-74-76; e-mail: genyu@icm.krasn.ru

<sup>4</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева. 660036, Красноярск, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31. Тел.: 8(391)291-90-65. Факс: 8(391) 264-47-09. e-mail: rsn@sibsau.ru

В настоящее время в различных отраслях техники с целью повышения физико-механических характеристик выпускаемой продукции все шире применяются нанотехнологии [1], в том числе и изделий, получаемых из металлических, полимерных и эластомерных материалов [2]. При этом значительная часть используемых нанотехнологий базируется на использовании ультрадисперсных или нанопорошков.

В работе [3] отмечается, что применение нанопорошков (НП) обеспечит возможность получения материалов с новыми качествами для работы в различных областях науки и техники.

Существует более 20 способов получения НП [4], среди которых, в связи с их достаточной простотой и, в то же время, эффективностью, следует отметить способ получения высокодисперсных порошков путем размла относительно крупных (мм, мкм.) исходных фрагментов с применением шаровых планетарных мельниц [5].

Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур [6]. Характеристики получаемого продукта – гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах. Так, в зависимости от условий получения, частицы НП могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру.

Планетарные мельницы представляют собой устройства [7] для механической обработки материала с последующим его превращением в ультрадисперсный (нано) порошок. В состав планетарной мельницы входят барабаны с особым процессом вращения. Они вращаются относительно центральной оси и вокруг собственной оси в противоположную сторону вращения основного барабана. Эффективность помола определяется скоростью вращения барабанов вокруг центральной оси, а также соотношением скоростей вращения вокруг соб-

ственной и центральной оси. Скорость вращения барабанов вокруг центральной оси определяет ускорение центробежного поля, которое может в десятки, и даже сотни раз превосходить ускорения гравитационного поля. Характер воздействия мелющих тел (шаров) на материал – истирающий, ударный и смешанный, обеспечивает высокую эффективность при измельчении любых по твердости материалов. Технология планетарных мельниц позволяет осуществить процесс измельчения за 10-30 минут, на что традиционное оборудование тратит десятки часов. При этом в процессе переработки материала с использованием описанной технологии достигается желаемый размер частиц и эффект механической активации. Исходный материал претерпевает многократное физическое взаимодействие с мелющими телами и стенкой барабана. Это приводит к тому, что изменяются физико-химические свойства производимых порошков.

В настоящей работе была поставлена задача измельчения с помощью шаровой планетарной мельницы «Активатор-2SL» оксидов алюминия ( $Al_2O_3$ ) и кремния ( $SiO_2$ ) – исходным сырьем для первого из них служил глинозем марки Г00, для второго – кварцевый песок.

Основные технические характеристики мельницы «Активатор-2SL»: объем барабанов – 270 мл; внутренний радиус барабанов – 40 мм; скорость вращения центральной оси – 1000 об/мин; скорость вращения барабанов – 1500 об/мин; радиус планетарного вращения – 62,76 мм; шары из стали ШХ15 (масса одного шара 375 г.) диаметром 5 или 10 мм. В процессе работы применяли масло марки И-40 (0,5-0,6 л).

При проведении эксперимента варьировали соотношением массы исходных порошков к массе шаров (1:3, 1:5, 1:10 соответственно) и изменяли длительность помола (10, 30, 60 мин.). Оптимальный режим работы мельницы для максимальной степени измельчения составляет: скорость вращения 40-45 Гц; соотношение массы порошка к массе шаров 1:10; длительность измельчения не более 10 мин.

Величину частиц исследуемых оксидов до и после помола определяли с помощью металлографического микроскопа «OLIMPUS GX51». Проба

порошка наносилась на предметное стекло и просматривалась при увеличении в 1000 раз. Фотографирование производили камерой, встроенной в микроскоп. Выбирались те зоны, где порошок максимально распределялся по зёрнам, а не в виде агломератов. Полученная фотография обрабатывалась в программе Stream Basic. Вёлся подсчёт частиц с определением их размера (по хорде); программа высчитывала средний, а также максимальный и минимальный размеры частиц.

Полученные результаты представлены для оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) в таблице 1 и на рис. 1, для оксида кремния ( $SiO_2$ ) – в таблице 2 и на рис. 2.

Таблица 1 - Размер частиц исходного и измельченного порошка  $Al_2O_3$

Объект исследования	№ образца	Число частиц	Максимальный размер, мкм	Минимальный размер, мкм	Средний размер, мкм
$Al_2O_3$ (исх.)	8	61	3,62	0,92	2,03
$Al_2O_3(1:10)^*$ , 10 мин.	9	70	3,27	0,67	1,48
$Al_2O_3(1:10)$ , 30 мин.	10	61	3,37	0,72	1,71
$Al_2O_3(1:10)$ , 60 мин.	11	70	4,02	0,71	1,99

\* в скобках соотношение массы порошка  $Al_2O_3$  к массе шаров

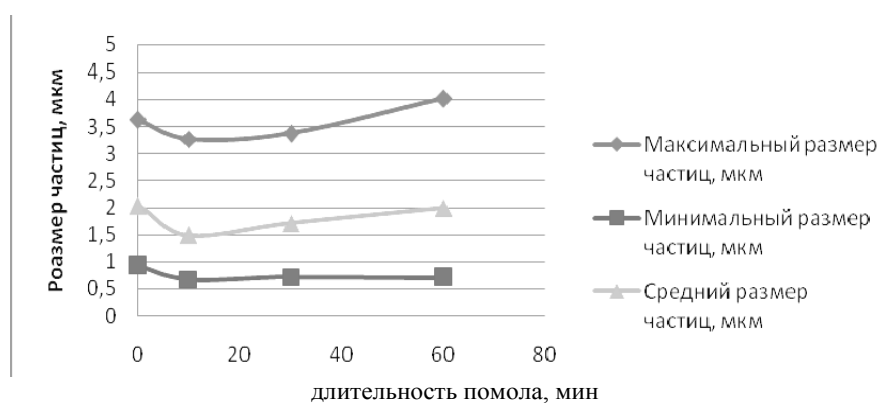


Рисунок 1 - Зависимость изменения размера частиц от длительности помола порошка  $Al_2O_3$  (1:10), отборы проб через 10 мин, 30 мин, 60 мин

Таблица 2 – Размер частиц исходного и измельченного порошка  $SiO_2$

Объект исследования	№ образца	Число частиц	Максимальный размер, мкм	Минимальный размер, мкм	Средний размер, мкм
$SiO_2$ (исх.)	1	79	142,27	0,81	14,94
$SiO_2$ (1:5)*, 10 мин.	2	32	9,56	2,84	4,83
$SiO_2$ (1:5), 30 мин.	3	73	4,55	1,1	2,23
$SiO_2$ (1:5), 60 мин.	4	78	3,37	1,23	1,92
$SiO_2$ (1:10), 10 мин.	5	75	3,18	0,87	1,70
$SiO_2$ (1:10), 30 мин.	6	77	6,64	0,51	1,65
$SiO_2$ (1:10), 60 мин.	7	65	6,85	0,81	1,94

\* в скобках соотношение массы порошка  $SiO_2$  к массе шаров

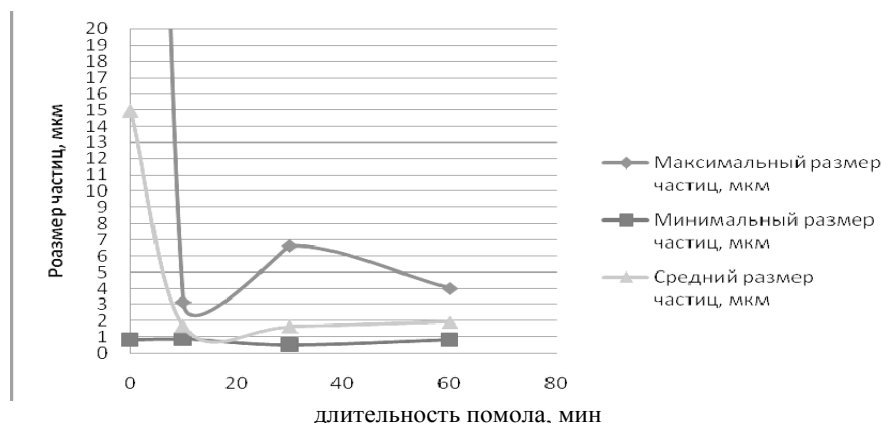


Рисунок 2 - Зависимость изменения размера частиц от времени помола порошка  $SiO_2$  (1:10), отбор проб через 10 мин, 30 мин, 60 мин

К настоящему времени буквально сотни организаций производит НП самого различного химического состава, но их применение не всегда дает желаемые результаты, что связано во многих случаях с незнанием истинных размеров частиц НП, определение которых представляет собой достаточно сложную проблему.

В наших исследованиях неоднократно возникали ситуации, когда при применении одного и того же НП (но произведенного разными предпри-

ятиями), имели место отличающиеся свойства конечных продуктов. По-видимому, это связано именно с использованием партий НП с существенно отличающимися размерами частиц. А это связано с применением различных методов определения их размеров. В таблице 3 приведены применяющиеся в настоящее время методы определения размеров наночастиц. При этом из таблицы 4 [8] видно, насколько могут отличаться размеры частиц железа, определяемые разными способами

Таблица 3 - Методы определения размеров наночастиц

Методы анализа	Явления или процессы, лежащие в основе данного метода
Электронная микроскопия	Анализ образца с помощью пучка ускоренных электронов.
Просвечивающая электронная микроскопия	Просвечивание образца пучком электронов с определением размера и внутренней структуры частиц
Сканирующая (растровая) электронная микроскопия	Сканирование поверхности образца пучком электронов с одновременной регистрацией вторичных электронов и получение объёмного изображения.
Сканирующая зондовая микроскопия.	Анализ с помощью зонда рельефа поверхности образца.
Сканирующая туннельная микроскопия.	Анализ рельефа токопроводящих поверхностей путем фиксирования величины туннельного тока, возникающего между остриём зонда и поверхностью образца.
Атомно-силовая микроскопия.	Анализ рельефа и механических свойств поверхностей путём фиксирования величины Ван-дер-Ваальсовых сил, возникающих между остриём зонда и поверхностью образца
Светорассеяние (метод статистического рассеяния света).	Определение размера частиц по интенсивности рассеянного света.
Фотонная корреляционная спектроскопия (метод динамического рассеяния света).	Определение размера частиц по коэффициенту диффузии, определяемого путём интенсивности и частотных характеристик рассеянного света.
Малоугловое рассеяние (рентгеновских лучей и нейтронов).	Оценка размера частиц по угловой зависимости интенсивности диффузного рассеяния (в области малых углов).
Дифракционные методы (рентгено-электроно-нейтронография).	Дифракция излучения на кристаллической решётке образца с получением дифрактограммы и оценка размеров кристаллов по величине уширения дифракционных максимумов.
Седиментация	Определения размера частиц по скорости их оседания.
Адсорбционный метод (БЭТ).	Определение удельной поверхности (размера частиц) образца путём измерения величины низкотемпературной адсорбции инертных газов (азота).

Таблица 4 - Результаты определения размера частиц Fe, полученных различными методами [8]

Методы анализа	Размер частиц, нм
Сканирующая электронная микроскопия	50-80
Просвечивающая электронная микроскопия	300-1000
Рентгенография	20
Малоугловое рассеяние нейтронов: нейтронография	24-64
Низкотемпературная адсорбция (БЭТ)	60
Статическое светорассеяние	500-8000
Динамическое светорассеяние	70

«Простейшим» способом определения размеров частиц НП является их изучение с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Но, например, по приведенной фотографии (Рис. 3) НП нитрида титана TiN [произведен фирмой NaBond Technologies Co., Ltd, HONG KONG [9], не представляется возможным классифицировать данный порошок, хотя в целом размеры его частиц не превышают 100 нм. Кроме того, частицы НП склонны к образованию конгломератов. Очевидно, и в проведенном авторами исследовании с использованием оптического микроскопа с увеличением всего в 1000 раз не удалось обнаружить частицы измельченных оксидов нанометрового диапазона. Подтверждением этому могут служить полученные положительные результаты по применению измельченных порошков в качестве модификаторов.

Подобные данные приведены в работе [10] со ссылкой на результаты определения исследователями из Университета Оуквуд (Oakwood University) с помощью атомно-силового микроскопа размеров частиц оксида иттрия  $Y_2O_3$  (матрица), легированного ионами гольмия (средний размер 46,35 нм) и ионами туллия (средний размер 42,91 нм). При этом компьютерное моделирование гистограмм распределения размеров частиц, показало (Рис. 4) большой разброс размеров частиц  $Ho + Y_2O_3$ , что характерно и для размеров частиц  $Tm + Y_2O_3$ . Причем, из гистограммы видно, что частицы с минимальными размерами составляют небольшую долю.

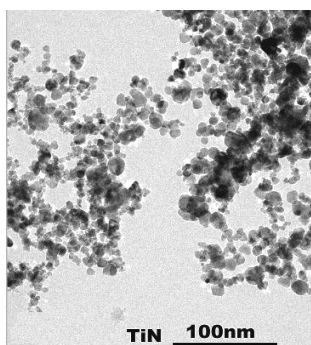


Рисунок 3 - Нанопорошок нитрида титана TiN, произведенный фирмой NaBond Technologies Co., Ltd, HONG KONG [9]

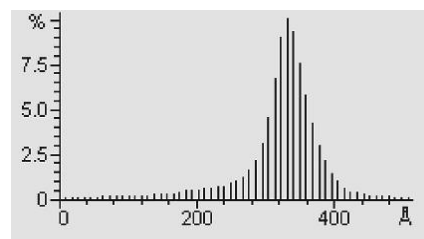


Рисунок 4 - Распределение по размерам частиц нанопорошка  $Ho_3 + Y_2O_3$  (в ангстремах) [10]

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крушенко Г.Г. История, состояние и перспективы развития нанотехнологий (Nano-Curriculum vitae) // Нанотехника.- 2006.- № 4.- С. 16-22.
2. Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н.... Крушенко Г.Г. и др. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза.- Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999.- 312 с.
3. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований./ Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П. Аливисатоса (Пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского).- М.: Мир, 2002.- 292 с.
4. Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы// Вестник РФФИ.- 1999.- № 1.- С. 24-31.
5. Naoya Kotake, Mitsuyuki Kuboki, Shinichi Kiya, Yoshiteru Kanda // Advanced Powder Technology, 2011.- V. 22, Issue 1, P. 86-92.
6. Новые материалы. Под редакцией Ю.С. Карасова.- М: МИСиС.- 2002 - 736 с.
7. Обудёнов А. Российский электронный наножурнал [http://www.nanorf.ru/science.aspx?cat\\_id=394&d\\_no=1213](http://www.nanorf.ru/science.aspx?cat_id=394&d_no=1213).
8. Keckes L.J., Woodman R.H., Trevino S.F. // Kona. 2003. № 21. P. 143-149.
9. NaBond Technologies Co, Ltd.- HONG KONG ([http://www.nabond.com/TiN\\_nanopowder.html](http://www.nabond.com/TiN_nanopowder.html)).
10. Публиченко П.А. Нанотехнологии и интересные разработки // <http://publichenko.ru/articles/folder-nano/list-74>.

## НАНОПОРОШКИ АЛЮМИНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.И. Низовский<sup>1,2</sup>, А.А. Новиков<sup>2</sup>, М.В. Тренихин<sup>3</sup>, В.И. Бухтияров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, e-mail: alexniz@unbox.ru

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск

<sup>3</sup>Институт проблем переработки углеводов СО РАН, г. Омск

Обработка поверхности металлического алюминия жидким металлическим сплавом Ga-In (активирование) и его последующее старение по специальной методике приводит к изменению как механических, так и физико-химических свойств материала. Одним из последствий такой обработки является его повышенная реакционная способность по отношению к воде и спиртам. В начальном этапе взаимодействия с данными реагентами происходит интенсивный разогрев и выделение водорода, приводящее к разрушению материала и формированию однородной массы, состоящей из высокоактивных наноразмерных частиц металла со средним размером ~ 50 нм.

При механических испытаниях активированных образцов наблюдалось уменьшение разрывного усилия при увеличении времени воздействия жидкого металлического сплава на образцы или увеличении времени обработки [1]. При этом образцы разрушались хрупко. На рисунках 1 и 2 приведены результаты механических испытаний. На рисунке 3 приведено электронно-микроскопическое (РЭМ) изображение скола активированного сплава Д1Т, отчетливо видна характерная текстура материала.

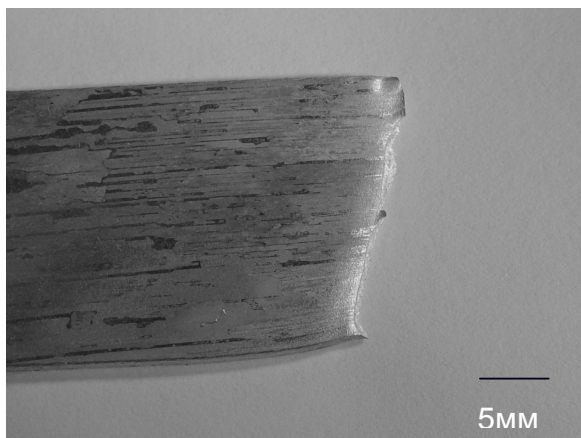


Рисунок 1- Исходный неактивированный образец после механических испытаний

Для выяснения особенностей влияния обработки алюминия эвтектикой Ga-In проводились ультразвуковые исследования, как исходного материала, так и после взаимодействия с жидким сплавом. Сначала находилась резонансная частота на эталонном исходном образце, в наших экспериментах она составляла величину 40 кГц. Размер образцов учитывал облучение ультразвуком именно на данной резонансной частоте. При облучении ультразвуком с частотой 40 кГц обработанных жидким сплавом

образцов с последующей выдержкой 1 месяц при  $T=30^{\circ}\text{C}$  в сухой атмосфере наблюдался слабый резонанс с частотой 44 кГц, образец при этом быстро нагревался, что свидетельствовало об измененной макроструктуре активированного образца по сравнению с исходным. Облучение ультразвуком выдержанных в течение месяца образца во влажной среде с насыщенным давлением паров воды при  $T=30^{\circ}\text{C}$  приводило к появлению трещин и дальнейшему разрушению образцов и полному исчезновению резонанса [2].

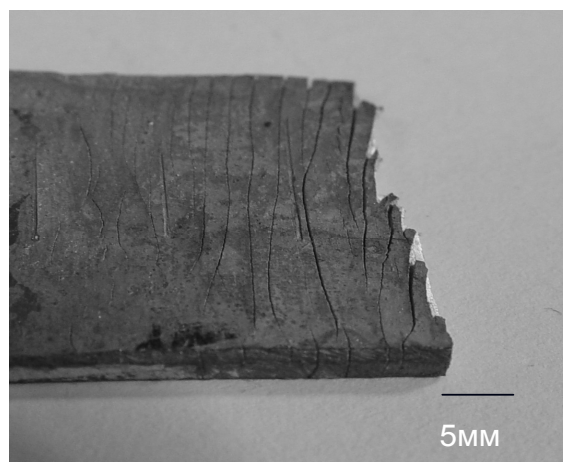


Рисунок 2 - Активированный образец после механических испытаний

Уменьшение и последующее исчезновение резонанса свидетельствует об отсутствии сплошного металлического объекта в случае обработанного образца.

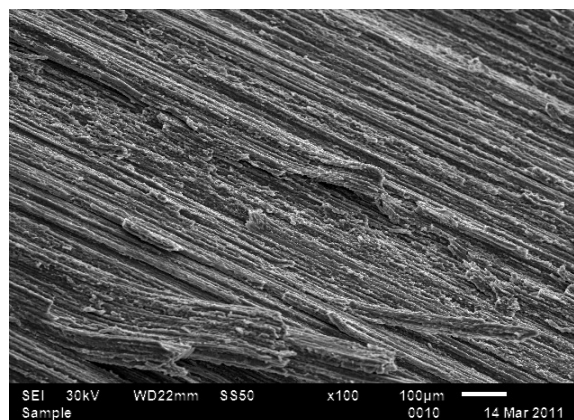


Рисунок 3 - Электронно-микроскопическое изображение (РЭМ) скола активированного сплава Д1Т



В качестве исходных образцов использовался чистый алюминий (99.95%) и как его технические (АК5М2, Д1Т, Д16Т, АМг6), так и специально приготовленные сплавы, содержащие интерметаллиды ( $Al_3Ti$ ,  $Al_2Cu$ ). Интерметаллиды, входящие в состав сплавов, подвергавшихся активированию, в реакцию с водой и спиртами не вступали и переходили в состав конечного продукта, что проявляется в виде дополнительных линий на дифрактограммах.

Исследование образцов после активирования методом рентгеновской дифракции показывает наличие металлического алюминия с параметром элементарной ячейки близким к литературным данным (рисунке 4) и отсутствие каких-либо соединений индия и галлия.

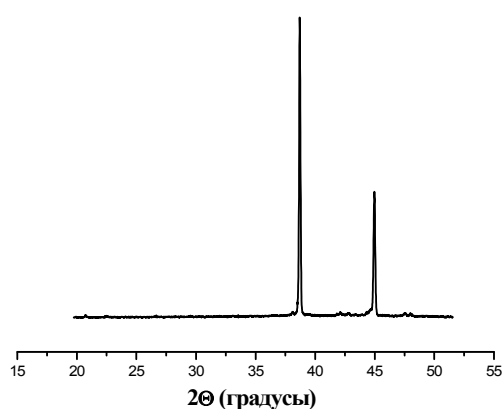


Рисунок 4 – Дифрактограмма порошка алюминия, полученного из активированного материала

Вопрос о механизме активирования алюминия жидкими сплавами и последующем взаимодействии с водой до сих пор не является разрешенным. Мы придерживаемся точки зрения, что основным фактором, определяющим эффективность активаторов по отношению к алюминиевым сплавам, является проникновение компонентов жидкого сплава по границам зерен алюминия. Важную роль при этом имеют размеры зерна сплава, состав межзеренных границ, состав и температура среды [3,4].

Содержание Ga и In в конечном продукте по данным рентгеновского флуоресцентного анализа не превышало 1%. Полученные из порошков алкоголяты при гидролизе давали чистые гидроксиды алюминия, с преобладанием псевдобемита, не содержащие примеси щелочных металлов. По данным метода рентгеновской дифракции в продуктах реакции с водой реакции с водой не обнаружено соединений галлия. Видимо, он встраивается в решетку гидроксидов алюминия. Индий с водой не взаимодействует и выделяется из системы в виде металлических частиц, как показано на рисунке 5.

В настоящее время водород рассматривается как наиболее перспективный энергоноситель. Основные преимущества водорода по сравнению с углеводородными энергоносителями связаны с воз-

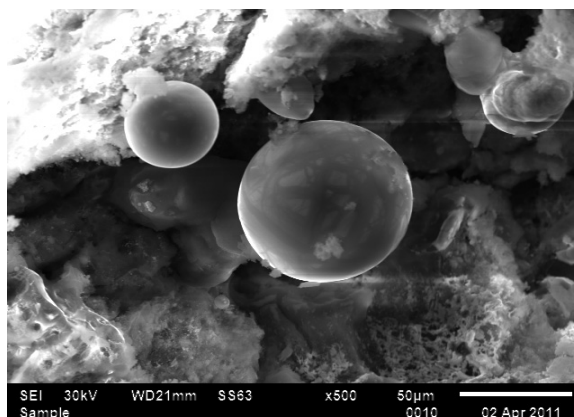


Рисунок 5 - Электронно-микроскопическое изображение (РЭМ) продуктов полного взаимодействия активированного алюминия с водой.

можностью прямого преобразования энергии окисления водорода в электрическую и отсутствием при этом вредных выбросов в атмосферу. При использовании водорода в качестве энергоносителя возникает ряд проблем, связанных в первую очередь с его высокой взрывоопасностью и низкой объемной плотностью. Использование реакции окисления алюминия водой с выделением водорода позволяет принципиально упростить вопросы, связанные с транспортировкой и использованием водорода в качестве потенциального энергоносителя. В последние годы наблюдается рост как российских, так и зарубежных исследований процессов получения водорода, основанных на взаимодействии активированного алюминия с водой.

В ряде публикаций рассматривается возможность реакции с водой сплавов Al-Ga для получения чистого водорода, который может быть использован в топливных элементах без дополнительной очистки. Высокое содержание галлия (до 30 ат.%) в таких сплавах является их существенным недостатком из-за высокой стоимости галлия. Нами получены результаты, демонстрирующие возможность использования промышленно выпускаемых алюминиевых сплавов, широко используемых в машиностроении, для получения водорода.

#### Литература

1. Тренихин М.В., Дуплякин В.К., Низовский А.И., Козлов А.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14. – № 1. С. 63-71.
2. Патент на изобретение РФ № 2414424. Низовский А.И., Новиков А.А., Кириллов В.А., Бухтияров В.И. Способ активирования алюминия и устройство для его реализации Заявка № 2009116981. Приоритет от 04.04.2009. Опубл. 20.03.2011. Бюл. № 8.
3. Тренихин М.В., Низовский А.И., Бубнов А.В., Дуплякин В.К. // Неорганические материалы. – 2006. – Т. 42. – № 3. С.298-303.
4. Тренихин М.В., Бубнов А.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дуплякин В.К. // Журнал физической химии. – 2006. – Т. 80. – № 7. – С.1262-1267.

# ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ УЛЬТРАЗВУКОМ И ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ

В.В. Смирнова, О.Б. Назаренко, А.П. Ильин, А.И. Черепанова  
Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,  
e-mail: vv\_smirnova@sibmail.com

## I. Введение

Диоксид титана обладает рядом уникальных свойств, в числе которых его полифункциональность в отношении сорбции растворимых примесей металлов и неметаллов, активность в окислении органических загрязнителей, высокой бактерицидной способностью [1].  $TiO_2$  является труднорастворимым нетоксичным соединением, что повышает возможность практического применения диоксида титана для технологии водоочистки.

Цель данной работы – изучение влияния воздействия ультразвуковой обработки и постоянного электрического поля в среде с различным значением рН на термическую устойчивость гидратных форм диоксида титана.

## II. Методики экспериментов

В работе использовали реактив – диоксид титана (осч), обработанный ультразвуком (22 кГц, 0,15 Вт/см<sup>2</sup>) и постоянным электрическим полем (2 кВ/м) в различных растворах. Для создания нейтральной среды использовали дистиллированную воду (образец S1) и 0,2 н раствор NaCl (S4); щелочной – 0,2 н раствор NaOH (S7); кислой – 0,2 н раствор HCl (S10).

Постоянное электрическое поле создавалось двумя параллельными титановыми электродами (ВТ 1/0).

## III. Результаты экспериментов

Полученные образцы диоксида титана высушивали в атмосфере воздуха при 110 °С и анализировали с помощью термоанализатора Q 600 SDT Научно-аналитического центра Томского политехнического университета. Нагрев образцов проводили до 1000 °С со скоростью 10 °С в минуту, атмосфера – воздух. Для сравнения полученных результатов проводили термоанализ исходного реактива диоксида титана в тех же условиях (P1). Его термограмма представлена на рисунке 1.

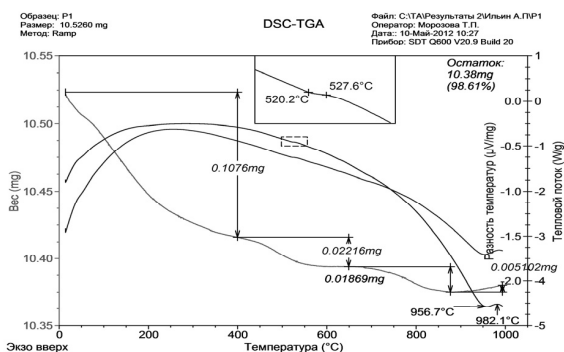


Рисунок 1 – Термограмма исходного  $TiO_2$  (P1)

Согласно термограмме при нагревании исходного реактива до 1000 °С вес уменьшался неравномерно: на ТГ зависимости можно выделить три участка уменьшения веса с практически линейной скоростью на каждом участке (таблица). Твердый остаток составил 98, 61 % от веса исходной навески.

Образцы диоксида титана, полученные в кислой и щелочной средах, характеризуются высокой сорбционной емкостью [2,3], поэтому их термограммы (рис.2, 3) представляли наибольший интерес для исследования их термической устойчивости.

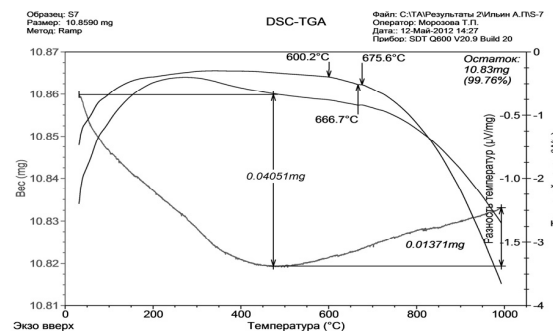


Рисунок 2 – Термограмма образца  $TiO_2$  (S7), обработанного в щелочном растворе

Согласно полученной термограмме от 20 до 475 °С наблюдалось плавное снижение веса образца с максимальной скоростью  $1,90 \cdot 10^{-3}$  мг/мин, но при дальнейшем повышении температуры до 1000 °С наблюдался плавный рост веса образца на 0, 13 мас. %.

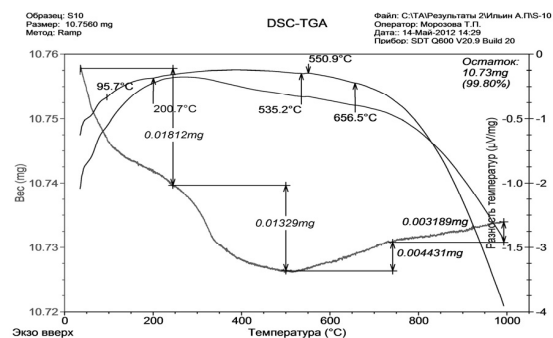


Рисунок 3 – Термограмма образца  $TiO_2$  (S10), обработанного в кислом растворе

В отличие от предыдущего образца на ТГ зависимости  $TiO_2$ , обработанного в кислой среде, наблюдалась стадия удаления связанной воды в диапазоне от 250 до 500 °С. При повышении температуры происходило увеличение веса образца на 0,07 мас. %. При этом рост веса происходил в две стадии и не

стремился к насыщению. Расчетные значения скоростей процессов изменения веса образцов представлены в таблице.

Термограммы образцов, обработанных в дистиллированной воде и растворе NaCl, различаются по форме ТГ зависимости: в водной среде термограмма сходна с термограммами образцов, полученных обработкой в нейтральной и кислой средах, а в NaCl существенно отличается. Для этого образца после удаления легко десорбирующихся примесей (до 300 °С), при дальнейшем нагревании десорбция протекает с малой скоростью, но после 700 °С резко возрастает, и процесс десорбции заканчивается при 900 – 930 °С (табл.).

Таблица - Расчетные значения скоростей процессов сорбции-десорбции при нагревании образцов диоксида титана в атмосфере воздуха

№, п/п	Образец	Скорость изменения веса образца, мг/мин			Примечание
		□ 600 °С	< 600 °С		
1	P1	-1,8·10 <sup>-3</sup> *	-1,50·10 <sup>-3</sup>	-1,45·10 <sup>-3</sup>	реактив
2	S1	-2,5·10 <sup>-3</sup>	0,00		среда H <sub>2</sub> O
3	S4	-0,40·10 <sup>-3</sup>	-0,51·10 <sup>-3</sup>		среда NaCl
4	S7	-1,90·10 <sup>-3</sup>	+0,5·10 <sup>-3</sup>		среда NaOH
5	S10	-1,12·10 <sup>-3</sup>	+0,24·10 <sup>-3</sup>	+0,18·10 <sup>-3</sup>	среда HCl

\*Знак минус означает уменьшение веса образца, а плюс - увеличение.

Таким образом, после обработки диоксида титана ультразвуком в постоянном электрическом поле в среде различных электролитов наблюдаются существенные изменения в составе и структуре поверхности, что следует из результатов термического анализа (рисунки 1 – 3, таблица).

#### IV. Обсуждение результатов

При нагревании исходного диоксида титана (осч) наблюдалась десорбция примесей с поверхности: кроме сорбированной воды (< 200 °С) можно выделить несколько температурных интервалов, характеризующихся индивидуальной скоростью десорбции (218 – 318, 446 – 558 и 742 – 825 °С). Реактив хранился в условно-герметичной таре, и на поверхности могут сорбироваться примеси веществ, содержащихся в окружающей атмосфере (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> и др.). Общее содержание примесей при нагревании до 1000 °С составило 1,39 мас. % от веса исходной навески.

Если же рассмотреть термическую устойчивость исходного диоксида титана после обработки в дистиллированной воде, то в результате воздействия на поверхность ультразвука и постоянного электрического поля (УЗ и ПЭП) ее состояние существенно менялось: десорбция воды протекала гораздо быстрее, но уменьшение веса происходило более плавно до 550 °С. Скорость десорбции химически связанной воды (197 – 345 °С) составляло 2,5·10<sup>-3</sup> мг/мин. Содержание десорбированных примесей после обработки в воде увеличилось несущественно по сравнению с исходным весом образца и составило 1, 57 мас. %.

При обработке исходного диоксида титана в растворе NaCl под воздействием УЗ и ПЭП произошло насыщение поверхности сорбента хлорид-ионами, вероятнее всего, с образованием термически более устойчивого оксохлорида титана (IV). Согласно термограмме при этом уменьшилось содержание связанной воды в поверхностном слое: до 650 °С десорбировалось 0,41 мас. %, в то время как при дальнейшем нагревании до 1000 °С - 6 мас. %, что соответствует температурному интервалу разложения оксохлорида титана (IV). Суммарное количество десорбированных примесей для данного образца составило 8,40 мас. %.

Отличительной особенностью термограмм диоксида титана, обработанного УЗ и ПЭП в щелочном и кислом растворах является увеличение веса образца после 500 °С, что может быть связано с разложением термостойкого гидроксокомплекса или оксохлорида титана (IV), соответственно. Увеличение веса образца после обработки в щелочной среде составило 0,13 мас. %, а в кислой среде – 0,07 мас. %, т.е. двукратное различие между образцами.

#### Выводы

1. Обработка диоксида титана ультразвуком в постоянном электрическом поле изменяет его термическую устойчивость, что связано с модифицированием поверхности и образованием различных соединений титана.

2. Максимальное влияние обработки наблюдалось для диоксида титана, подвергнутого воздействию ультразвука и постоянного электрического поля в 0,2 н растворе хлорида натрия: в отличие от других исследованных образцов с его поверхности десорбировалось максимальное количество примесей – 8,40 мас. %.

3. Образцы диоксида титана, обработанные ультразвуком в постоянном электрическом поле в щелочной и кислой средах, характеризующиеся повышенной сорбционной емкостью по отношению к растворимым примесям тяжелых металлов [2, 3], различаются по характеру десорбции примесей и по увеличению веса в области высоких температур примерно в два раза.

4. Экспериментально установлено, что действие ультразвука и постоянного электрического поля является эффективным способом модифицирования поверхности сорбентов и зависит от состава раствора электролита, действия кавитации и поляризующего действия электрического поля.

#### Литература

1. Лучинский Г.П. Химия титана. Изд. Химия, 1971. – 471 с.
2. Смирнова В.В., Божко П.В., Коновчук Т.В. // XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (СТТ – 2012) 9-13 апреля 2012 г., - Томск: ТПУ, 2012. – С.178-179.
3. Смирнова В.В., Назаренко О.Б. // Труды IX международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 24–27 апреля 2012 г., - Томск: ТПУ, 2012. – С. 482 - 484.

## СИНТЕЗ, МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Co-Rh

<sup>1</sup>Е.М. Артемьев, <sup>3</sup>Ю.В. Шубин, <sup>2</sup>Н.В. Артемьева, <sup>1</sup>Л.Е. Якимов

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, e-mail: aem49@yandex.ru

<sup>2</sup>Красноярский государственный педагогический университет им. В.П.Астафьева

<sup>3</sup>Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Новосибирск,

Данные источников по диаграмме состояния системы Co-Rh имеет неполный и различающийся характер. В соединениях кобальта и родия по одним данным наблюдается широкая область твердых растворов на основе ГПУ кристаллической модификации кобальта, а по другим, область твердых растворов на основе ГЦК решетки родия [1,2]. Данные по определению магнитных характеристик системы Co-Rh практически отсутствуют.

Работа посвящена исследованию структуры и магнитных свойств наночастиц CoRh. Наночастицы сплава CoRh были получены химическим путем в процессе термоллиза комплексных солей. Изучение процесса термоллиза комплексных солей и фазового состава продуктов восстановления, позволяет заключить, что образование твердых растворов родия и формирование конечного однофазного твердого раствора происходит через стадии последовательного выделения атомов металлов компонентов. Определяющим в механизме образования продуктов термоллиза является различная термическая устойчивость составляющих комплексных солей, что обуславливает разделенное по температуре восстановление металлов.

На микроскопе высокого разрешения JEM-2100 была исследована кристаллическая структура, фазовый и элементный состав полученных частиц. Обработка электронно-микроскопических снимков, показывает, что в наночастицах имеются области размерами 3-5 нм., обладающие различными параметрами решеток. Расшифровка показывает, что, как правило, это ГПУ и ГЦК структуры. Кроме того, на снимках видно существование большого количества неупорядоченной структуры и большого количества дефектов упаковки. Очевидно, это связано с тем, что ГПУ и ГЦК структуры являются плотноупакованными слоистыми структурами и отличаются только способом упаковки слоев. ГЦК структура может быть получена последовательным наложением слоев ABC, ABC, ABC, ..., то есть последовательным смещением слоя АВ (если его взять как элемент упаковки) на вектор  $(1/3, 2/3)$ , а ГПУ структура последовательным наложением слоев АВ, АВ, АВ, ..., то есть смещением на вектор  $(0, 0)$ . Вероятно, энергия образования дефектов упаковки очень мала в данных плотноупакованных структурах и поэтому возникают неупорядоченные области, чередующиеся с областями с ГЦК и ГПУ структурой.

Исследовались наночастицы твердых растворов составов  $Co_{65}Rh_{35}$  -  $Co_{25}Rh_{75}$ . На рисунке 1 представлен электронно-микроскопический снимок атомной структуры твердого раствора  $Co_{50}Rh_{50}$ , полученный на микроскопе JEM-2100. На сквидмагнетометре были проведены измерения магнит-

ных характеристик частиц в температурном интервале 3К – 300К. Были измерены намагниченности насыщения частиц, температурная зависимость намагниченности насыщения, коэрцитивная сила и скважность S для твердых растворов всех полученных составов.

На рисунке 2 - показаны петли гистерезиса при температурах от 3К до комнатной (300К) для твердого раствора  $Co_{50}Rh_{50}$  (S0). На рисунке 3 показана температурная зависимость намагниченности в поле и без поля твердых растворов систем  $Co_{60}Rh_{40}$  (S1),  $Co_{50}Rh_{50}$  (S0),  $Co_{25}Rh_{75}$  (S2).

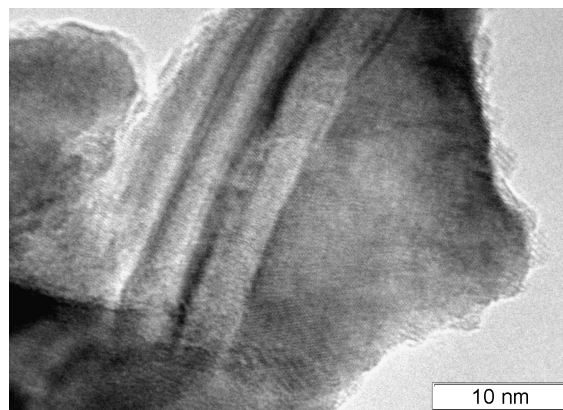
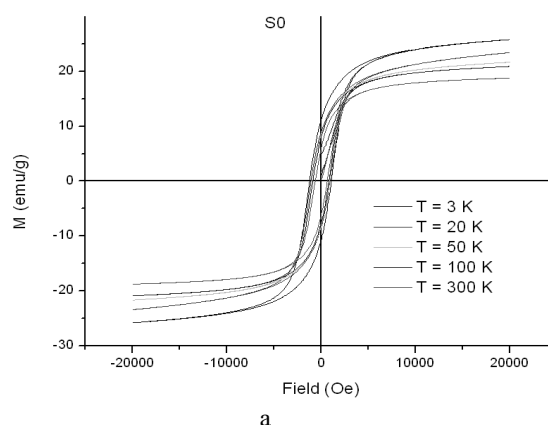


Рисунок 1 – Электронно-микроскопический снимок атомной структуры наночастицы твердого раствора  $Co_{50}Rh_{50}$ .



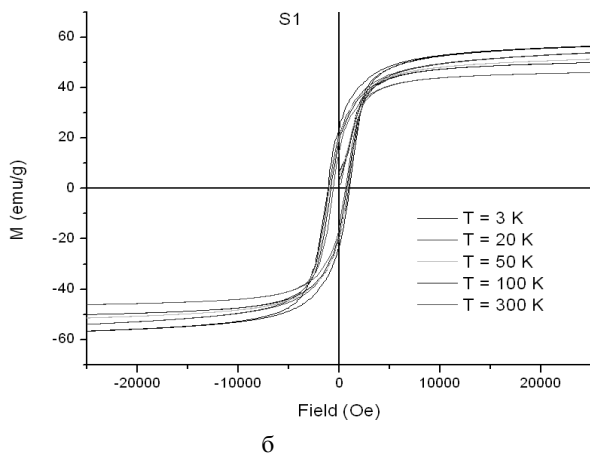
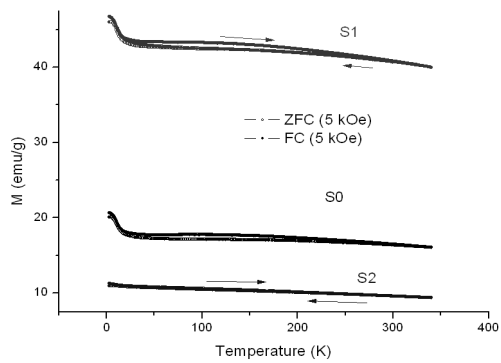
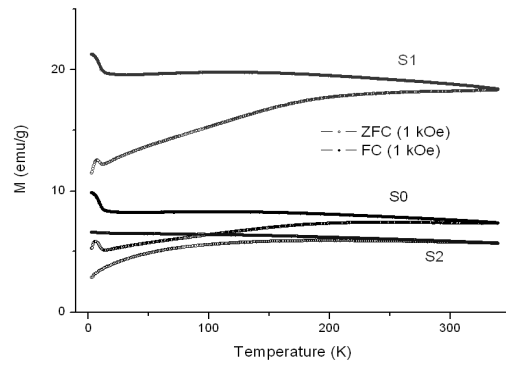


Рисунок 2 - Петли гистерезиса наночастиц твердого раствора  $CoRh$  полученные при температурах от 3K до 300K на сквид-магнетометре а-  $Co_{50}Rh_{50}$  (S0); б-  $Co_{60}Rh_{40}$ (S1)



а



б

Рис.3 Температурная зависимость намагниченности наночастиц в поле и без поля для твердых растворов систем  $Co_{60}Rh_{40}$  (S1),  $Co_{50}Rh_{50}$  (S0),  $Co_{25}Rh_{75}$  (S2)

### Литература

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева; т.2, - М.: Машиностроение, 1997. - 1024 с.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Справочник. Т.1.-М.: Металлургиздат. - 1962. - 608 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

*Е. В. Линок<sup>1</sup>, Г. Л. Пашков<sup>1</sup>, С. В. Сайкова<sup>2</sup>, М. В. Пантелева<sup>1</sup>, Г. Н. Бондаренко<sup>1</sup>,  
Н.П. Евсевская<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.24, e-mail: vp414@mail.ru, тел.:(391)2124641

<sup>2</sup> ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: ssai@mail.ru, тел.:(391)2062108

Железо-иттриевый гранат (ЖИГ) с общей формулой  $Y_3Fe_5O_{12}$  - один из наиболее востребованных магнитных материалов. Благодаря удачному сочетанию магнитных, электрических и оптических свойств ЖИГ является важным материалом для различных областей микроволновой техники и магнитооптики [1-2]. В последние годы резко возрос интерес к синтезу и исследованию наночастиц граната, как номинально чистого, так и содержащего различные добавки. Переход к нанометровому (ультрадисперсному) диапазону размеров частиц привел к совершенствованию методов синтеза и расширению сферы применения железо-иттриевых гранатов.

Основными методами получения  $Y_3Fe_5O_{12}$  являются твердофазный синтез из исходных оксидов, золь - гель методы и метод химического соосаждения. Для реализации твердофазного синтеза требуются высокие температуры обжига и длительное измельчение порошков в планетарных мельницах. Главным недостатком золь - гель метода является длительность проведения синтеза, так как в основе происходящих процессов лежит переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю) [3]. Данный переход осуществляется в большом интервале времени. Метод химического осаждения в последние годы привлек к себе внимание благодаря низкой температуре синтеза и высокой однородности частиц по размерам, однако полученные осадки, как правило, загрязнены ионами осадителя.

Предлагаемый способ синтеза  $Y_3Fe_5O_{12}$  с помощью анионообменного осаждения исключает загрязнение образующегося продукта ионами осадителя. Кроме того, анионообменный синтез приводит к образованию высокодисперсного продукта [4].

Цель, преследуемая в данной работе - синтез ультрадисперсного порошка  $Y_3Fe_5O_{12}$  методом совместного анионообменного осаждения из растворов солей иттрия и железа (III) с помощью сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН - форме, изучение состава и строения образующихся продуктов.

### Экспериментальная часть

Ультрадисперсный порошок  $Y_3Fe_5O_{12}$  синтезировали методом совместного осаждения гидроксидов иттрия и железа (III), используя в качестве исходных веществ водные растворы солей хлорида иттрия «хч» и нитрата железа (III) «хч» и в качестве реагента-осадителя - анионит АВ-17-8 в ОН-форме.

Навеску анионита массой 34 г (в работе использован гелевый сильноосновной анионит АВ-17-8 в ОН-форме, имеющий высокий доннановский потенциал, препятствующий проникновению катионов в фазу сорбента) приводили в контакт с 18,75 мл 0,24 М раствора  $YCl_3$  при комнатной

температуре в течение часа, затем в систему добавляли 31,25 мл 0,24 М раствора  $FeCl_3$  и 3 часа перемешивали на шейкере со скоростью 120 мин<sup>-1</sup>. Молярное соотношение  $Y: Fe = 3: 5$ . После чего анионит отделяли, пропуская смесь через сито с диаметром отверстий 0,25 мм. Для отделения осадка проводили фильтрование на воронке Бюхнера под вакуумом. Полученный осадок (прекурсор) высушивали при 80 °С в сушильном шкафу. Далее прекурсор обжигали при температурах 700 °С и 900 °С в течение 4 ч для получения чистой фазы железо-иттриевого граната.

Структуру соосажденной системы гидроксидов иттрия и железа (III) идентифицировали, используя рентгенофазовый анализ (дифрактометр X'Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical,  $CuK\alpha$  излучение), а также ИК-Фурье спектроскопию (ИК-Фурье спектрометр Vector 22 фирмы Bruker). Образцы для последней прессовались в виде дисков со спектрально чистым KBr. Навески вещества и матрицы были постоянными, каждый спектр получался в результате 100 сканирований в интервале 450-4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Микрофотографии синтезированных осадков получали на растровом электронном микроскопе Hitachi S-5500 при ускоряющем напряжении 30 кВ.

### Обсуждение результатов

Из данных рентгенофазового анализа полученных порошков (рис. 1) следует, что кристаллизация ЖИГ начинается уже при температуре 700 °С и дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменениям в рентгенограммах образцов. Основные пики (<2,77>, <2,53>, <1,71>, <3,09>, <1,65>, <1,35>) характерны для кубической структуры граната [5]. Средний размер кристаллитов  $Y_3Fe_5O_{12}$ , оцененный по дифракционным линиям на рентгенограмме по формуле Шеррера [6], составил 18 нм.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры исходных гидроксидов  $Fe(OH)_3$  и  $Y(OH)_3$ , прекурсора и ЖИГ, обожженного при 700 °С. В спектре прекурсора присутствуют полосы поглощения, характерные для исходных гидроксидов, но они смещены относительно исходных соединений. Это можно объяснить взаимодействием гидроксидов и началом формирования структуры граната уже на стадии синтеза прекурсора. При прокаливании полосы поглощения (п.п.) гидроксидов не сохраняются, а появляются линии, характерные для структуры граната: п.п. 564 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям  $\nu_3(Fe-O)$  тетраэдрически координированного железа; п.п. 597 см<sup>-1</sup> - колебаниям  $\nu_2(Fe-O)$  октаэдрически координированного железа; п.п. 657 см<sup>-1</sup> - колебаниям

$\nu_1(\text{Y-O})$  додекаэдрически координированного иттрия [7].

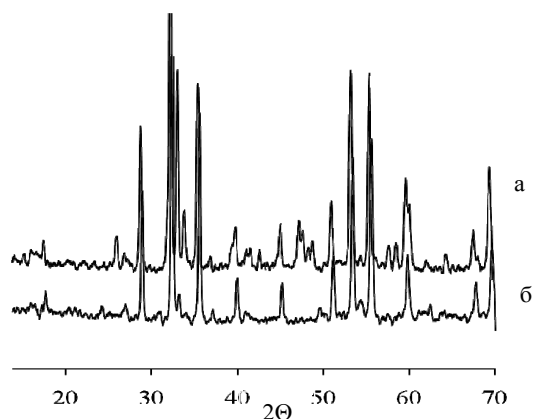


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов, прокаленных при 900 °С (а) и при 700 °С (б)

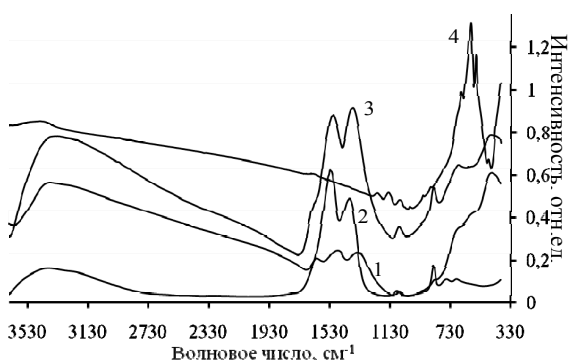


Рисунок 2 – ИК-спектры 1)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  2)  $\text{Y}(\text{OH})_3$  3) прекурсора 4) ЖИГ

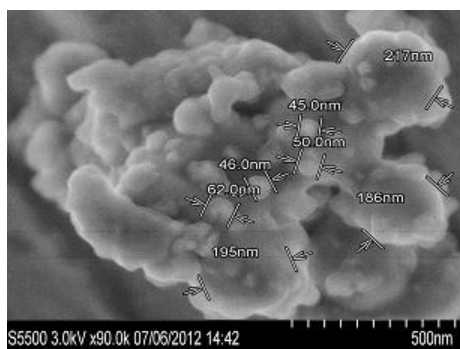


Рисунок 3 – Изображение в растровом электронном микроскопе частиц граната, обожженных при 700 °С,

Результаты растровой электронной микроскопии (рисунок 3) образца граната свидетельствуют об агломерации частиц граната. Крупные зерна порядка 200 нм состоят из более мелких частиц сферической формы, размер которых составляет около 50 нм.

### Заключение

Таким образом, методом совместного анионо-обменного осаждения из растворов солей иттрия и железа (III) с помощью сильноосновного анионита АВ–17-8 в ОН – форме был получен ультрадисперсный порошок  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Установили, что чистая фаза железо-иттриевого граната образуется в течение 4 ч при температуре обжига 700 °С, которая существенно ниже, чем в ряде методов синтеза, описанных в литературе. Размер кристаллитов полученного продукта составил 50 нм.

### Литература

1. Смоленский Г.А., Леманов В.В. Ферриты и их техническое применение / Л.: Наука, 1975. – 219 с.
2. Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Ганьшина Е.А. Оптические и магнитооптические свойства наноструктурного железо-иттриевого граната // Физика твердого тела. – 2009. - Т.51, № 9. – С. 1729-1734.
3. Ristic M., Nowic I., Popovic S., Felner I. Influence of synthesis procedure on YIG formation // Materials Letters. – 2003. - №57. - P. 2584-2590.
4. Пантелеева М.В., Пашков Г.Л., Сайкова С.В. Анионообменный синтез гидроксида кобальта // Химия в интересах устойчивого развития. - 2001. - №9. - С. 57-60.
5. Powder Diffraction File, JCPDS 71 – 2150.
6. Haitao Xu., Hua Y. Magnetic properties of YIG doped with cerium and gadolinium ions // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2008. — V. 19. - № 7. — P. 589—593.
7. Modi K.B., Vora R.P., Chhantbar M.C., Joshi H.H. Infrared spectroscopy study of  $\text{Fe}^{3+}$  substrated yttrium iron garnet // Journal of materials science. – 2004. - №39. – P.2187-2189.

## ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ИЗ ГИДРОКСИДОВ

Н.Э. Лямкина, А.В. Высотин, А.В. Рубе

Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный 79, e-mail: nelyamkina@mail.ru

Одним из перспективных ультрадисперсных материалов, нашедшем широкое применение в науке и технике, является оксид алюминия. Наряду с дисперсными порошками чистого  $Al_2O_3$  интерес представляет оксид алюминия, допированный примесями. Один из распространенных активаторов – хром. Дисперсные порошки твердого раствора  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  используются в различных областях – в качестве материала для создания люминофоров, абразивов, проходных усилителей волоконно-оптической связи, компонентов керамики различного назначения.

Нами уже сообщалось, что лазерной обработкой совместноосажденных гидроксидов алюминия и хрома получены высокодисперсные порошки  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  с размерами основной фракции менее 100 нм. Получение включало длительное старение геля гидроксидов и высушивание при комнатной температуре. Нанопорошки допированного хромом оксида алюминия перспективны для оптических применений. Актуально получение и менее дисперсных порошков такого состава. В данной работе для получения порошков  $Al_2O_3-Cr_2O_3$  также использовали совместное осаждение гидроксидов, сократив время старения гелей до двух суток, далее высушивали образцы при  $60^{\circ}C$  в течение 12 часов. Обработку спрессованных в таблетки порошков излучением  $CO_2$ -лазера вели в том же режиме, что и ранее: мощность излучения составляла 25 Вт, диаметр пучка  $d=0,2$  мм, скорость движения лазерного луча  $v=6$  см/с.

Рентгеноструктурный анализ обработанных лазером образцов показал наличие  $\alpha-Al_2O_3$ . Спектр люминесценции порошка, зарегистрированный на спектрофлуориметре Fluogolog, приведен на рисунке.

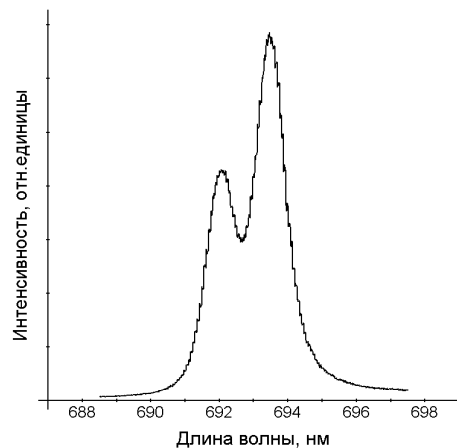


Рисунок - Спектр люминесценции

В спектре наблюдаются две узкие интенсивные линии с максимумами, соответствующими хорошо известным линиям хрома в макрообразцах рубина.

Малая ширина линий (10-13 Å) указывает на высокую упорядоченность расположения ионов хрома в решетке, обуславливающих люминесценцию. Размеры основных структурных элементов полученных порошков в водной среде составляют 100-150 нм. Показано, что варьирование условий старения и высушивания гелей гидроксидов алюминия и хрома при одинаковых условиях лазерной обработки позволяет получать порошки  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  различной системы.



# КОНТРОЛИРУЕМОЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР С ЗАДАННОЙ ТОПОЛОГИЕЙ

А.С. Ципотан, Н.Э. Лямкина, А.В. Шамиурин  
Сибирский Федеральный Университет, 660074, г. Красноярск, ул. Киренского 26,  
e-mail: cipotana@mail.ru

В настоящее время становится все более очевидным, что в ближайшие десятилетия одно из основных направлений фундаментальных и прикладных исследований будет связано с разработкой наноразмерных систем, изучением свойств и различных применений сверхминиатюрных устройств на их основе. Большой интерес исследователей вызывают явления самоорганизации, позволяющие надеяться на создание сравнительно дешевой технологии массового производства наномасштабных элементов различного назначения [1, 2]. В связи с этим представляется перспективным использование физических воздействий и, в частности, лазерного излучения для управляемой самоорганизации нанобъектов в кластеры, свойства которых можно задавать в процессе их конструирования. Воздействие лазерного излучения на микрообъекты вызывает их поляризацию, которая, взаимодействуя с лазерным излучением, является причиной возникновения так называемых радиационных сил, позволяющих управлять движением частиц и формировать структуры с размерами порядка длины волны [3, 4]. Кроме того, наведенная лазерным излучением поляризация частиц приводит также и к межчастичному взаимодействию, что может быть интерпретировано как эффект ближнего поля [5]. Это позволяет формировать структуры с размерами, значительно меньшими, чем длина волны лазерного излучения, вызывающего поляризацию. Наличие оптических резонансов в частице приводит к дополнительной возможности селективного внешнего воздействия. в работе [6] в дипольном приближении электродинамического взаимодействия была показана возможность формирования структур с заданной геометрией из наночастиц металлов, обладающих плазмонным резонансом. Наибольший интерес, однако, представляет возможность формирования гетерогенных наноструктур из различных материалов, характерных для электроники, включающих наночастицы как диэлектриков и полупроводников, так и проводников. При этом полупроводниковые наночастицы имеют резонанс, связанный с размерными эффектами, так же, как и плазмонный резонанс для металлов [7, 8, 9], а оптический резонанс диэлектрических частиц может быть обусловлен их допированием ионами элементов переходной или редкоземельной группы [10]. Существует, однако, важная особенность при рассмотрении взаимодействия наночастиц этих материалов в поле оптического излучения, связанная с тем, что резонансные частоты переходов могут значительно различаться. В

данной статье рассматривается возможность формирования наноструктур из частиц с разными резонансными частотами.

## I. Основные соотношения

Если частицы находятся в поле лазерного излучения, и в результате броуновских блужданий оказываются достаточно близко друг от друга, то взаимодействие наведенных на них осциллирующих дипольных моментов начинает существенно влиять на характер их движения. При этом энергия диполь-дипольного взаимодействия может превышать энергию теплового движения  $kT$  и энергию барьера, препятствующего агрегации, что приводит к образованию устойчивых наноструктур. Пусть имеем ансамбль, состоящий из  $N$  частиц, находящихся в точках  $r_i$  и взаимодействующих друг с другом посредством наведенных внешним световым полем диполей. Полагаем, что размера ансамбля намного меньше длины волны падающего излучения, что позволяет считать внешнее поле  $E$  на протяжении всего ансамбля однородным и не учитывать запаздывания. Представим вектор электрической компоненты поля световой волны в виде гармонической функции, зависящей только от времени  $\vec{E} = 1/2 E_0 e^{i\omega t} + \text{к.с.}$

При рассмотрении локального поля вблизи  $i$ -ой частицы, кроме внешнего поля необходимо учесть вклад всех остальных частиц, путем суммирования полей диполей, наведенных на них. Тогда, вектор дипольного момента с частотой  $\omega$ , наведенный на  $i$ -ой частицы, имеет вид:

$$\vec{d} = \chi_{0i} (\vec{E} + \sum \vec{E}_j)$$

где  $\chi_{0i}$  – линейная поляризуемость изолированной частицы,  $E_j$  поле, создаваемое  $j$ -й частицей ансамбля в точке расположения  $i$ -й частицы:

$$\vec{E}_j = \frac{3(\vec{d}_j r_{ij}) - \vec{d}_j r_{ij}^2}{r_{ij}^5}$$

где  $r_{ij} = r_i - r_j$  – расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й частицами.

Энергия  $i$ -го дипольного момента  $d_i$  в поле  $E$  выражается формулой

$$W_i = d_i E$$

здесь  $d_i$  и  $E$  должны быть действительными величинами. Энергия взаимодействия агрегата из  $N$  частиц с внешним полем будет выражаться суммой энергий всех частиц агрегата:

$$W_{\text{взаимодействия}} = \sum W_i$$

Подставляя поле, создаваемое  $j$ -й частицей в точке расположения  $i$ -й частицы, в энергию, получим энергию  $i$ -го диполя в поле  $j$ -го:

$$W_d = \frac{(\vec{d}_i \vec{d}_j) r_{ij}^2 - 3(\vec{d}_i \vec{r}_{ij})(\vec{d}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}$$

## II. Диполь-дипольное взаимодействие металлической и полупроводниковой частиц

Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия, отнесенная к тепловой энергии  $kT$  при комнатной температуре, и мнимой части восприимчивости двух частиц от длины волны внешнего поля, приведена на рис.1, для углов  $\alpha=0^\circ$  (а) и  $\alpha=90^\circ$  (б). При расчетах использовались следующие данные:

-для полупроводниковых наночастиц CdSe мы ограничимся учетом наиболее ярко выраженного, длинноволнового экситинного перехода, резонансная длина волны, соответствующая  $\omega_{01} - \lambda_{01} = 590$  нм, ширина линии  $-\Delta\lambda_1 = 3$  нм, размер  $-R_1 = 5$  нм и дипольный момент перехода  $|P_{12}|_1^2 = 1.91 \cdot 10^{-31}$  эрг·см<sup>3</sup> [7, 8], и для наночастиц гидрозолей серебра характерные экспериментальные значения  $-\lambda_2 = 420$  нм,  $\Delta\lambda_2 = 90$  нм,  $R_2 = 6$  нм,  $|P_{12}|_2^2 = 3.12 \cdot 10^{-30}$  эрг·см<sup>3</sup> [9]. Расчет энергии взаимодействия также как и в [6] проводился при величине внешнего поля  $E = 200$  ед. СГС и температуре среды  $T = 300$  К.

Расстояние между частицами  $r_{12} = 13$  нм.

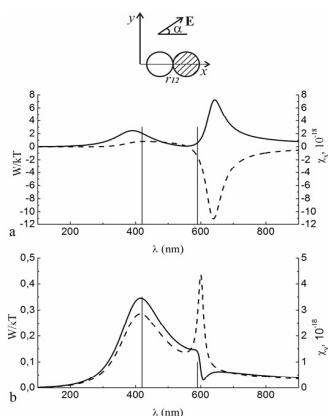


Рисунок 1 - Зависимость мнимой части восприимчивости пары частиц (сплошная линия)  $-\chi$ , ответственной за поглощение, и энергии диполь-дипольного взаимодействия частиц, отнесенной к энергии теплового движения, (штриховая линия)  $-W/kT$  от частоты внешнего поля. Вертикальные линии соответствуют резонансным частотам невзаимодействующих частиц. Рисунок (а) – внешнее поле направлено под углом  $\alpha=0^\circ$ ; (б) – внешнее поле направлено под углом  $\alpha=90^\circ$ .

Как видно из рисунка 1 частотная зависимость мнимой части восприимчивости, ответственной за поглощение, существенно отличается как от аналогичной зависимости невзаимодействующих частиц, так и для  $x$  и  $y$  компонент поля. При этом  $x$  компонента имеет два ярко выраженных максимума, час-

тоты и ширины которых существенно отличаются от аналогичных величин для невзаимодействующих частиц. Отметим, что сдвиг резонансных частот обусловлен взаимодействием между частицами и зависит от ширин  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$ , резонансных частот невзаимодействующих частиц и от электродипольных моментов перехода  $|P_{12}|^2$  и  $|P_{12}|^2$ . Характерная особенность в виде провала в области 600 нм мнимой части восприимчивости для  $y$  компоненты поля (рис.1б), имеющая вид резонанса Фано, отражает интерференционную природу взаимодействия пары частиц с различными резонансными частотами и ширинами перехода [11, 12].

Спектральная зависимость энергии взаимодействия между частицами при  $\alpha = 0^\circ$  имеет вид потенциальной ямы с глубиной, значительно превышающей энергию теплового движения. В случае если высота потенциального барьера, препятствующего агрегации частиц, оказывается меньше глубины потенциальной ямы, возможно образование устойчивой пары частиц, ориентированной под углом  $\alpha = 0^\circ$  относительно вектора  $\vec{E}$ , за счет сил Ван-дер-Ваальса и, возможно, кулоновских сил, возникающих в результате обмена электронами между полупроводниковой квантовой точкой и металлической наночастицей [13]. Аналогичная зависимость при  $\alpha=90^\circ$  так же имеет минимум (рисунок 1б), но соответствующая ему энергия остается положительной.

## III. Диполь-дипольное взаимодействие трех частиц

Наибольший интерес представляет формирование структур из трех и более частиц. Рассмотрим возможность формирования структуры из комбинации трех частиц, две из которых металлические и одна полупроводниковая, и двух полупроводниковых и одной металлической частицы (рис.2 и рис.3). При этом предполагается, что частицы 1 и 2 представляют единое целое, их ориентация в пространстве может осуществляться дополнительным световым полем.

В расчетах пользовались параметрами частиц, приведенными выше, расстояние между парой частиц выбиралось равным  $r_{12} = R_1 + R_2$ , расстояние между второй и третьей частицами  $r_{23} = 13$  нм, угол между прямыми  $r_{12}$  и  $r_{23}$   $\theta$  (рисунки2, 3) может быть выбран произвольно.

Задачей нашей работы был расчет энергии взаимодействия между третьей частицей и частицами 1 и 2 в зависимости от частоты и поляризации внешнего поля, что позволило бы определить значения этих параметров для формирования потенциальной ямы с максимальной глубиной. Это в свою очередь означает, что возможна агрегация частиц с образованием устойчивых структур нанометрового масштаба, в которых положение частиц заранее задается.

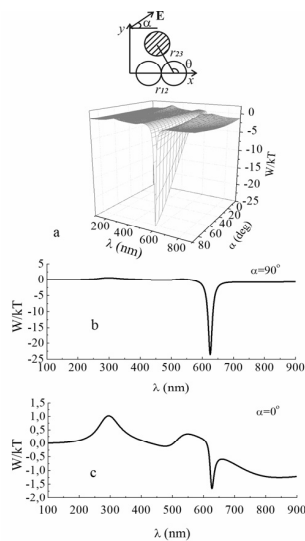


Рисунок 2 - Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия комбинации двух металлических и полупроводниковой частиц от частоты и угла, под которым направлено внешнее поле. Рисунок (a) – общий вид; (b) – проекция энергии при угле внешнего поля  $\alpha=90^\circ$ ; (c) – проекция энергии при угле внешнего поля  $\alpha=0^\circ$ .

На рисунке 2 представлена комбинация двух металлических и одной полупроводниковой частиц (полупроводниковая частица заштрихована) при заданном угле  $\theta=120^\circ$ . Из рисунков 2b и 2c видно, что существуют две потенциальные ямы, для углов  $\alpha=90^\circ$  и  $\alpha=0^\circ$ , с глубиной 23.5 и 0.9 ед. кТ соответственно. Последнее означает, что при выбранных параметрах системы получение стабильного положения при поляризации внешнего поля  $\alpha=90^\circ$  при комнатной температуре возможно. При угле поляризации внешнего поля  $\alpha=0^\circ$  энергия взаимодействия имеет два минимума на длинах волн 476 и 626 нм (рисунок 2c). При этом в области первого минимума (476 нм) глубина потенциальной ямы достигает 0.1 кТ, что явно недостаточно для образования устойчивой структуры. Глубина второй потенциальной ямы (626 нм) несколько больше и достигает 1 кТ.

Несколько иной характер аналогичных зависимостей для двух полупроводниковых частиц (заштрихованы) и одной металлической представлен на рисунке 3. Так же, как и в предыдущем случае, в области близкой к 670 нм имеется потенциальная яма как для угла  $\alpha=90^\circ$  (рис.3b), так и для  $\alpha=0^\circ$  (рисунок 3c). Необходимо отметить, что глубины потенциальных ям в обоих случаях достаточны для образования устойчивых структур. Кроме того, для длины волны внешнего поля около 479 нм существует еще одна потенциальная яма (рисунок 3b) глубиной 0.95 кТ.

Таким образом, нами показана возможность формирования структур из полупроводниковых и металлических наночастиц с заданной конфигурацией под действием лазерного излучения. Характер структуры определяется частотой и поляризацией поля. Следует отметить, что при соответствующем подборе частоты и поляризации к образовавшейся

тройке частиц может быть присоединена четвертая и последующие, в заранее заданном положении.

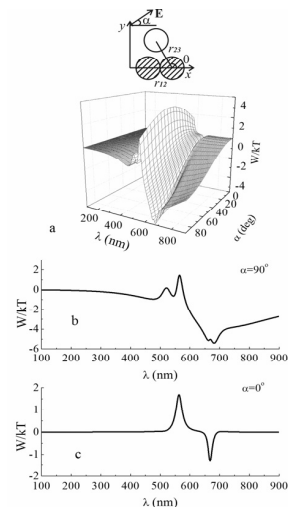


Рисунок 3 - Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия комбинации двух полупроводниковых и металлической частиц от частоты и угла, под которым направлено внешнее поле. Рисунок (a) – общий вид; (b) – проекция энергии при угле внешнего поля  $\alpha=90^\circ$ ; (c) – проекция энергии при угле внешнего поля  $\alpha=0^\circ$ .

## Литература

1. Ролдугин В.И. // Успехи химии – 2004 – Т. 73. - № 2. - С. 123–156.
2. Pawlak D. A., Kolodziejak K., Turczynki S. // Chemical Materials – 2006 – V18/ – P.2450.
3. Balykin V.I., Minogin V. G., Letokhov V. S. // Rep. Progr. Phys. – 2000. – V63. – P.1429.
4. Kazantsev A. P., Krasnov I. V. // JOSA B – 1989 – 6 – 2140.
5. Гадомский О. Н., Глухов А. Г. // Письма в ЖЭТФ – 2005. – Т.83. – С.64.
6. Слабко В. В., Хачатрян Г. Г., Александровский А. С. // Письма в ЖЭТФ – 2006 – Т.84. – С.360.
7. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots, ed. A.L. Rogach, 2008, SpringerWienNewYork.
8. Alves-Santos M., Rosa Di Felice, Guido Goldoni D // J. Phys. Chem. – 2010. – V.114. – P.3776.
9. Карпов С. В., Слабко В. В. // Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов – 2003, Новосибирск: Изд-во СО РАН.
10. Лямкина Н.Э., Чиганова Г. А., Слабко В. В и др. // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41 – №8.-С. 948-954.
15. Аверьянов Е. М. // ЖЭТФ. – 1995. – Т.108 – С.258.
16. Luk'yanchuk B., Zheludev N.I., Maier S. A. and etc. // Nature materials. – 2010. – V.9 – P.707.
17. Yan J.Y., Zhang W., Duan S. and etc. // Phys. Rev. – 2008. – B77. – 165301.

## СВОЙСТВА НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Э.Л. Дзидзигури<sup>1</sup>, А.В. Самохин<sup>2</sup>, Е.Н. Сидорова<sup>1</sup>, А.В. Артёмов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, г. Москва, Ленинский пр-кт, 4, e-mail: avtore@gmail.com

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, 119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, 49,  
e-mail: samokhin@imet.ac.ru

Одним из перспективных направлений совершенствования технологии в настоящее время является перевод материалов в наносостояние [1]. Однако свойства конечного нанопроducta в большой степени определяются параметрами процесса получения. Поэтому представляется важным определение характеристик нанопорошков, полученных конкретным методом, и сопоставление с аналогичными материалами, синтезированными другими способами.

В данной работе изучены морфология, дисперсность, фазовый состав, магнитные свойства нанопорошка кобальта, полученного плазмохимическим методом [2].

Нанопорошок Co произведён в струйном плазменном реакторе при использовании в качестве генератора термической плазмы электродугового плазмотрона мощностью 20 кВт. Общая схема процесса включает смешение дисперсного сырья с плазменной струей, испарение сырья, химические превращения в газовой фазе с получением паров кобальта, конденсацию паров металла, формирование частиц по схеме пар-жидкость-кристалл и последующее осаждение частиц на водоохлаждаемую поверхность реактора и в аппарате фильтрации. В качестве плазмообразующего газа использовалась азото-водородная смесь, металлосодержащего сырья - гидроксид кобальта.

Морфология и дисперсность полученных нанопорошков Co изучались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Camscan). Гистограммы распределения частиц порошка кобальта по размерам были построены по микрофотографиям, полученным методом СЭМ. Для достижения наименьшей ошибки было проанализировано свыше 1000 частиц.

Рентгеновским дифракционным методом были проведены фазовые и структурные исследования. Необходимые измерения были выполнены на рентгеновском дифрактометре «Rigaku» при комнатной температуре на Fe-K<sub>α</sub> излучении. По результатам рентгеноструктурного анализа на основании анализа уширений дифракционных профилей был проведен расчет среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Селякова-Шеррера и методике Селиванова-Смылова. Кроме того, по последней методике был рассчитан распределения ОКР по размерам.

Магнитные характеристики исследовались на вибрационном магнитометре при нагревании от 80 до 400 К.

Электронно-микроскопические исследования показали, что синтезированные порошки имеют наноразмеры (рисунок 1-3).

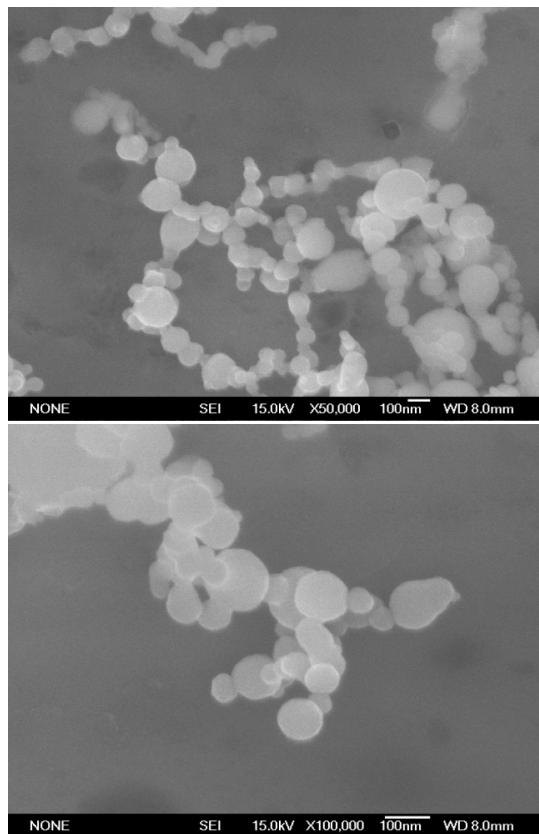


Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии образцов нанопорошка кобальта

Форма частиц нанопорошка кобальта близка к сферической. Частицы собраны в цепочки и агрегаты. Каждая частица соединена с несколькими соседями контактными перешейками. На поверхности частиц наблюдаются кристаллические чешуйки и аморфная плёнка (см. рисунок 3). В виде аморфной плёнки на поверхности наночастиц металлов образуются, обычно, оксиды. Для выяснения природы чешуек требуются дополнительные исследования.

По электронограммам (см. рисунок 2, в) рассчитан качественный фазовый состав нанопорошка, который показал, что изученные образцы содержат две модификации металла Co-ГПУ ( $\alpha$ -Co) и Co-ГЦК ( $\beta$ -Co), а также оксидную фазу – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Эти результаты подтверждаются данными рентгеновской дифрактометрии.

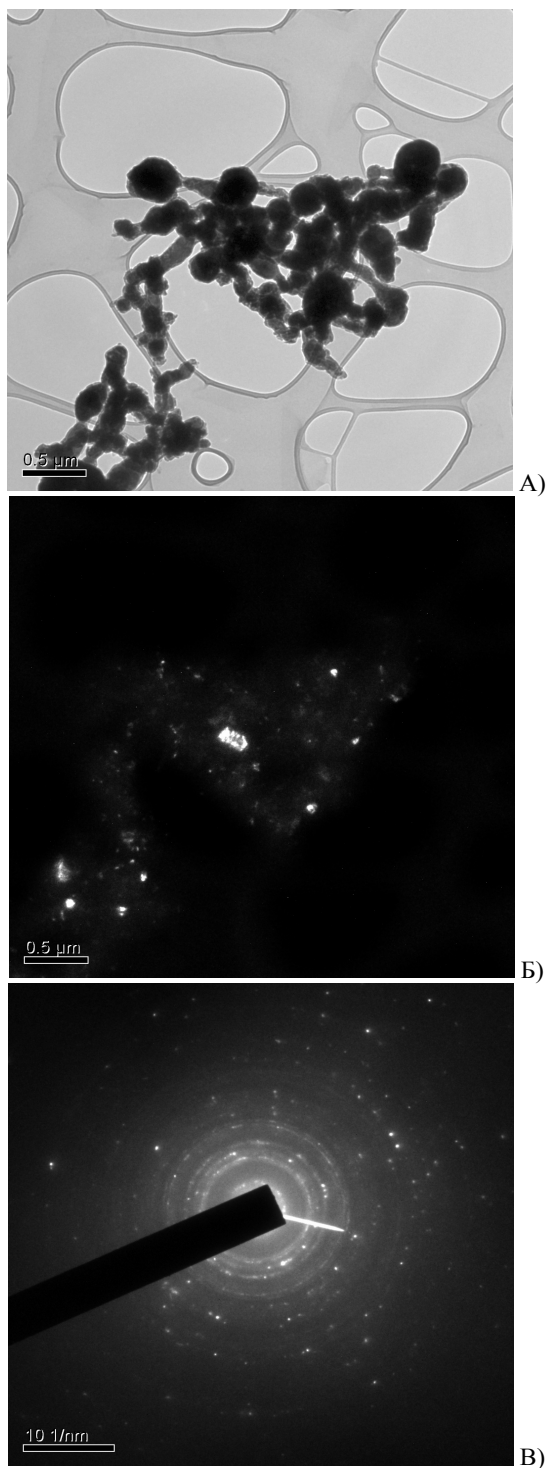


Рисунок 2 – ПЭМ-микрофотографии и электронограмма образца нанопорошка кобальта: А – светлое поле; Б – темное поле, В – электронограмма

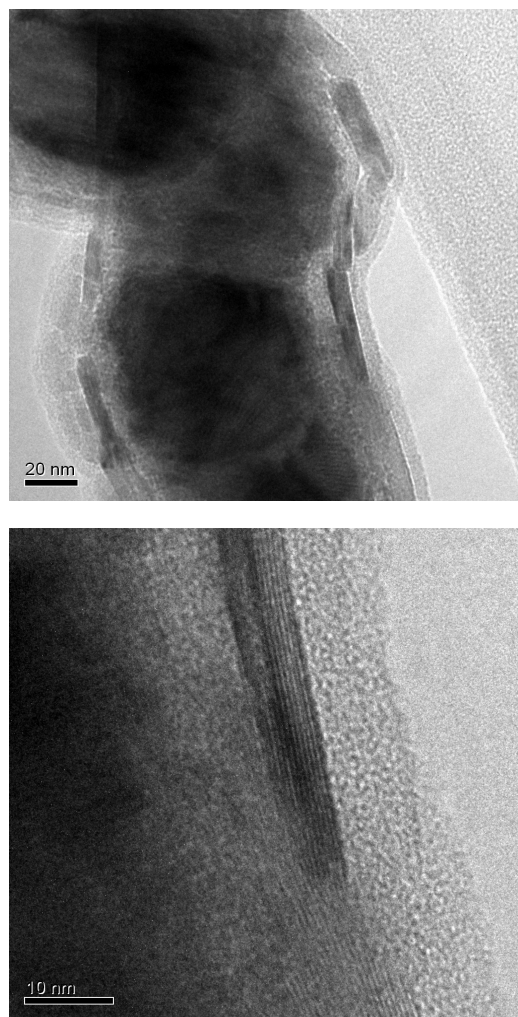


Рисунок 3 – ПЭМ-микрофотографии высокого разрешения нанопорошка кобальта

Количественное содержание фаз, по результатам рентгенофазового анализа, составило ~8 % и ~87 %, соответственно для ГПУ и ГЦК фаз, оксидной фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – порядка 5 %.

Гистограмма распределения частиц нанопорошка кобальта по размерам представлена на рисунке 4. Средний диаметр частиц составил  $D_{\text{ср}} = 92$  нм.

Распределение ОКР по размерам приведено на рисунке 5. Расчет среднего размера ОКР нанопорошков кобальта по данным рентгеновского анализа по двум различным методикам дает близкие значения  $D_{\text{Шер}} = 30$  нм и  $D_{\text{СМ}} = 34$  нм. Сравнение  $D_{\text{ср}}$  и размеров кристаллитов показывает, что каждая частица состоит из нескольких ОКР.

На рисунке 6 представлена полевая зависимость намагниченности нанопорошка кобальта при 300 К. В таблице приведены магнитные характеристики образцов (коэрцитивная сила  $H_c$ , намагниченность насыщения  $M_s$ , остаточная намагниченность  $M_r$ ), полученные при различных температурах съёмки полевых зависимостей. Намагниченность насыщения в нанопорошке Co достигается в полях 4-5 кЭ, что характерно для суперпарамагнитного состояния.

Поскольку у образцов проявляется гистерезисный характер перемагничивания, можно заключить, что температура блокировки, по крайней мере, для части наночастиц в исследуемом материале выше комнатной.

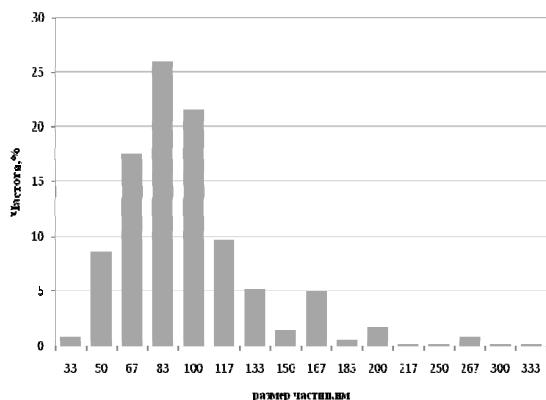


Рисунок 4 - Распределение частиц порошка кобальта по размерам

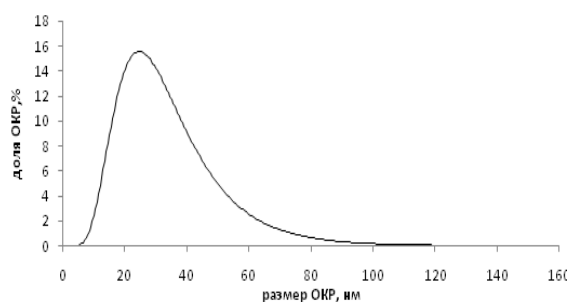


Рисунок 5 – Распределение ОКР кобальта по размерам

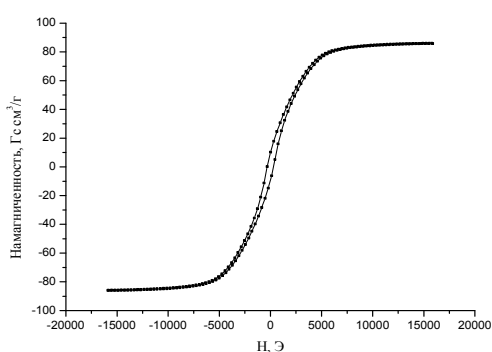


Рисунок 6 – Полевая зависимость намагниченности нанопорошков кобальта

Как видно из приведённых в таблице данных, остаточная намагниченность и отношение  $M_r/M_s$  несколько уменьшаются до 220 К, а затем с ростом температуры остаются постоянными.

Таблица - Магнитные характеристики нанопорошка Co

T, К	$H_c$ , Э	$M_s$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$M_r$ , Гс·см <sup>3</sup> /г	$M_r/M_s$
80	429	81,7	11,0	0,14
100	429	81,1	10,8	0,13
120	421	81,6	11,0	0,13
140	405	82,1	10,8	0,13
160	393	82,5	10,7	0,13
180	377	83,1	10,5	0,13
200	357	83,5	10,2	0,12
220	335	83,8	9,7	0,12
240	321	84,6	9,5	0,11
260	312	85,1	9,4	0,11
280	306	85,5	9,3	0,11
300	302	85,9	9,3	0,11
320	300	86,5	9,4	0,11
340	297	87,1	9,4	0,11
360	296	87,9	9,5	0,11
380	292	88,6	9,5	0,11
400	290	89,1	9,5	0,11

На рисунках 7 и 8 представлены температурные зависимости намагниченности и коэрцитивной силы. Из рисунка 7 видно, что намагниченность растёт с повышением температуры измерения, что не свойственно для массивного материала. По всей видимости, на величину намагниченности оказывает влияние выход из заблокированного состояния определённого количества наночастиц при увеличении температуры эксперимента.

Таким образом, в результате проведённых экспериментов установлено, что

- методом плазмохимического синтеза получены нанопорошки кобальта со средним размером частиц порядка 90 нм и средним размером ОКР порядка 30 нм;
- кривая намагничивания нанопорошка кобальта имеет гистерезисный характер, материал находится в суперпарамагнитном состоянии, намагниченность насыщения растёт с увеличением температуры измерения.

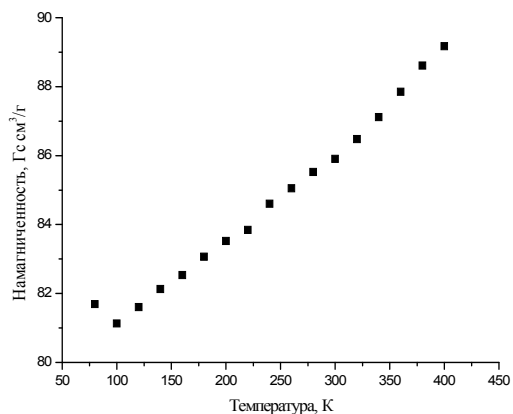


Рисунок 7 - Температурная зависимость намагниченности нанопорошков кобальта

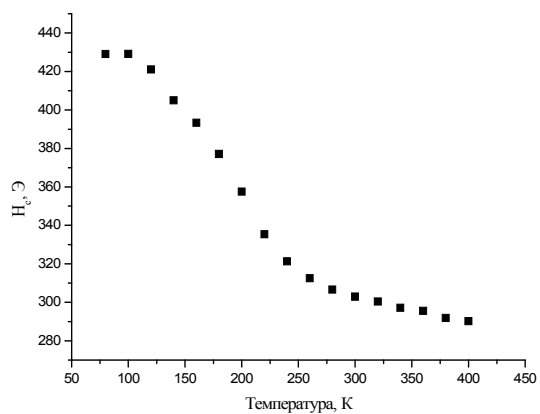


Рисунок 8 - Температурная зависимость коэрцитивной силы нанопорошка кобальта

### Литература

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: Учеб. пос. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008.
2. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40. - № 2. – С. 120.

## СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ХРОМА

*Д.И. Архипов, М.Г. Осмоловский\*, Э.Л. Дзидзигури, О.М. Осмоловская\**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, e-mail: avrore@gmail.com

\*Санкт-Петербургский государственный университет, 198504, Петродворец, Университетский  
проспект, д. 26, e-mail: osmolowsky@rambler.ru

Развитие современных технологий постоянно требует создания и исследования новых материалов с улучшенными свойствами. Диоксид хрома со структурой рутила, полученный в виде частиц различных размеров или нанослоев различной толщины, в настоящее время является довольно популярным объектом исследования из-за перспективы его применения в спинтронике. Главные особенности диоксида хрома - это ферромагнетизм, полуметаллическая проводимость и гигантское магнитное сопротивление. Разнообразие свойств заставляет предполагать, что интерес к этому соединению (а также к его производным – антиферромагнитным твердым растворам и антиферромагнитному структурному аналогу – орторомбическому оксигидроксиду Cr(III)), будет сохранен в ближайшие годы одновременно как к модельным объектам, так и к коммерческим. Для потребителей наиболее важными свойствами нанопорошка являются химическая чистота, фазовый состав, дисперсность, распределение частиц по размерам, стабильность во времени.

Целью данной работы было изучение элементного и фазового состава, распределения по размерам и морфологии наночастиц диоксида хрома.

Порошки CrO<sub>2</sub> были получены гидротермальным методом из следующих исходных материалов: 250 г CrO<sub>3</sub>, 50 мл воды, а также модификаторы, образующие кристаллы-зародыши: CrSbO<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, наноразмерный гидратированный SnO<sub>2</sub>. Условия синтеза: максимальная температура смеси - 350 °С; окончательное общее давление кислорода и водяного пара - 25 МПа; скорость нагрева - около 150 °С / мин, время нагрева при конечной температуре - 1 час. После охлаждения полученный CrO<sub>2</sub> сушили при температуре 150 °С. Фазовый состав получаемых образцов изучен с использованием дифрактометра «Rigaku» на CuKα-излучении. Элементный анализ был произведен с помощью рентгеновского аналитического микроскопа-микроскопа РАМ 30-μ с точностью 0,01%. Морфологические характеристики образцов, распределение частиц по размерам, фазовый состав определяли методами растровой микроскопии (на приборе «Camscan») и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (микроскоп «Philips EM-430 ST»). Полученные электронно-микроскопические данные были использованы для определения среднего размера частиц CrO<sub>2</sub> и построения гистограмм распределения частиц по размерам. Измерения проводились с помощью компьютерной программы Image Expert 3.0 и вручную с погрешностью не более 3%.

В таблице 1 приведены результаты элементного анализа синтезированных порошков. В образце №1 примесей хрома не обнаружено. Порошок №2 со-

держит добавку сурьмы, а №3 – сурьмы и вольфрама. Образцы №4-7 включают добавки олова и сурьмы в различных концентрациях. Порошок №8 состоит из хрома, сурьмы и молибдена. Концентрация примесей в каждом образце не превышает 10%, что соответствует заданному составу.

Таблица 1 - Содержание элементов в порошках

№	Элемент	Концентрация, %
2	Sb	3.59
	Cr	96.12
3	Sb	4.12
	Cr	93.80
	W	1.60
5	Sn	0.84
	Sb	2.88
	Cr	95.63
8	Sb	4.23
	Cr	89.59
	Mo	5.87

Результаты элементного картирования показали, что с шагом 25 мкм распределение всех элементов равномерное. Зафиксированы единичные крупные включения (темная область на рисунке 1а). Несплошность графического отображения по элементам в данной области образца (рисунки 1б, 1в) можно охарактеризовать малым содержанием этих элементов в образце.

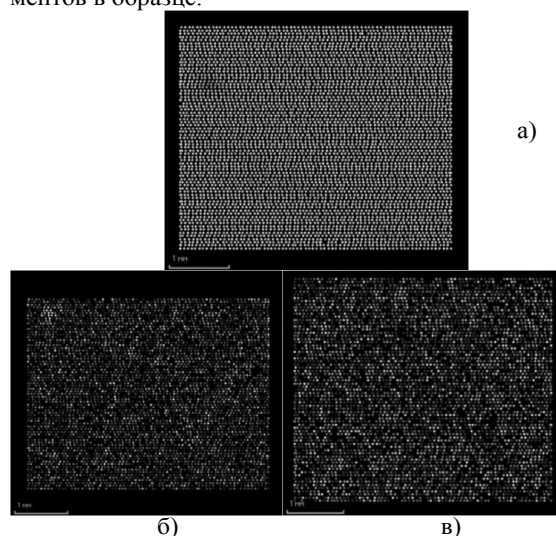


Рисунок 1 – Распределение Cr (а), Sb (б) и Sn (в) по поверхности образца №5



По рентгенограммам образцов был произведен качественный фазовый анализ, который показал наличие только фазы  $\text{CrO}_2$ . На рисунке 2 в качестве примера приведена дифрактограмма образца № 4.

Электроннографический анализ подтвердил присутствие оксида и определил наличие в материале аморфного  $\text{CrOOH}$ . Данная фаза может образовываться на поверхности частиц в результате гидратации. Действительно, на микрофотографиях хорошо различимы тонкие плёнки, имеющие аморфное строение, которые и являются предположительно кристаллогидратами (рисунок 3). На этой же микрофотографии хорошо различим кристалл-зародыш диаметром 2 нм, на котором произошло формирование наночастицы  $\text{CrO}_2$ .

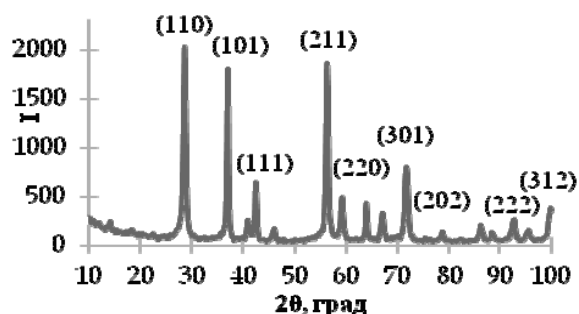


Рисунок 2 – Дифрактограмма образца №4

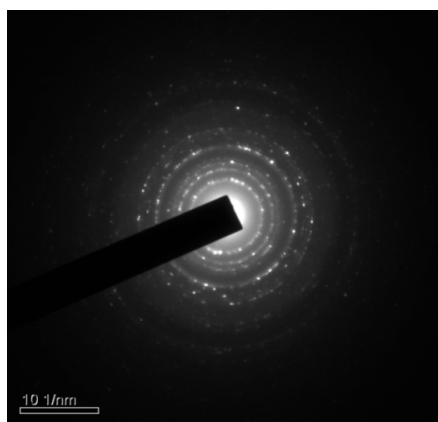
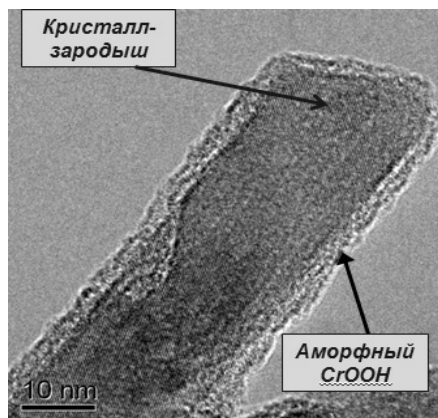
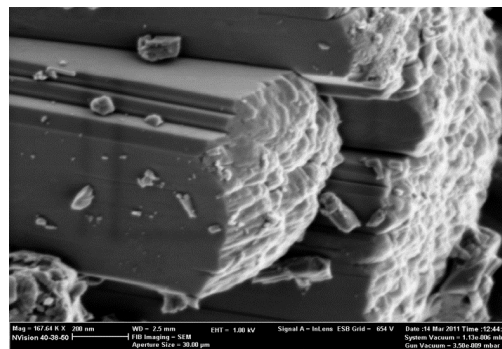


Рисунок 3 – ВРЭМ-изображение и электронограмма образца №4

Ниже представлены микрофотографии порошков, полученные методом растровой микроскопии. Средний диаметр частиц порошка №1 составляет 2,8 микрон. На рисунке 4а хорошо видно, что частицы образуют агрегаты. Влияние модифицирующих добавок проявляется в морфологии и дисперсности. При добавлении сурьмы (рисунок 4б) средний размер частиц заметно уменьшается и составляет 68 нм. Порошок приобретает игольчатую морфологию.



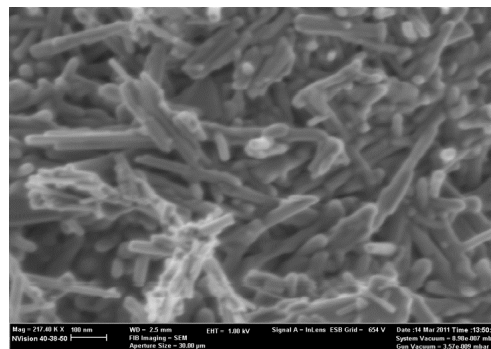
а)



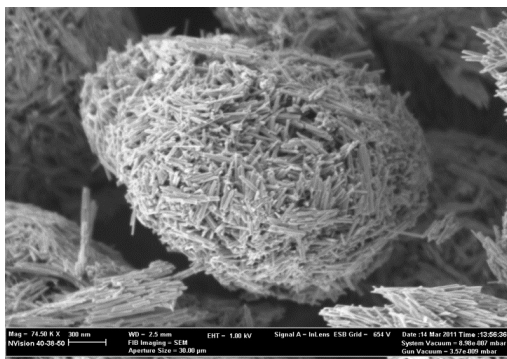
б)

Рисунок 4 – Микрофотографии образцов №1 (а) и №2 (б)

При добавлении олова (рисунок 5а) средний диаметр частиц становится еще меньше, и составляет от 16 до 32 нм. Судя по экспериментальным данным, чем больше сурьмы в сочетании с оловом, тем больше средний размер частиц. А увеличение количества олова, напротив, уменьшает средний диаметр частиц. Появление интересных сферических форм агломератов можно объяснить магнитным взаимодействием частиц (рисунок 5б).



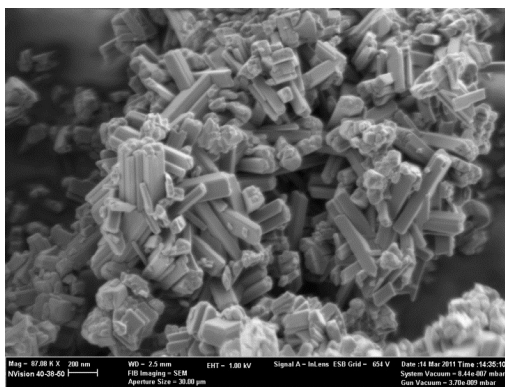
а)



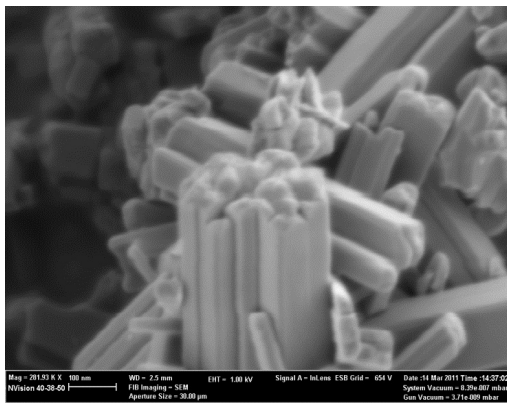
б)

Рисунок 5 – Микрофотографии образцов №4 (а) и №5 (б)

При добавлении сурьмы в сочетании с молибденом (рисунок б) средний диаметр частиц составляет 46 нм. Отношение диаметра иглы к ее длине увеличивается.



а)



б)

Рисунок 6 – Микрофотографии образца №8

На рисунке 7 представлены гистограммы распределения наночастиц  $\text{CrO}_2$  по размерам. Как видно из полученных данных, гистограммы имеют логарифмически-нормальное распределение.

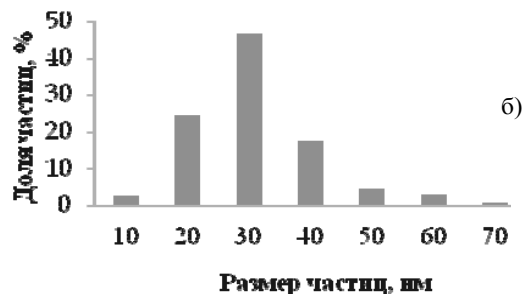
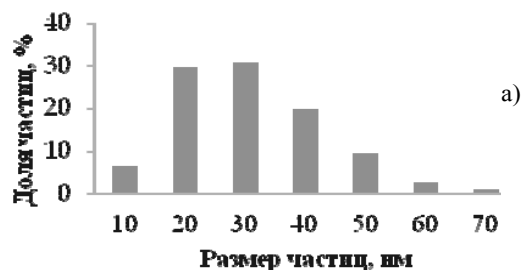


Рисунок 7 – Гистограммы распределения по размерам частиц  $\text{CrO}_2$  образцов №4 (а) и №7 (б)

Сводные данные по по размерам частиц изученных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнение средних размеров частиц модифицированного диоксида хрома

№	Добавки, ммоль/моль Cr	Толщина, нм	Длина, нм	Максимум распределения по размерам, нм
1	нет	$2,8 \cdot 10^3$	–	$2,5 \cdot 10^3$
2	Sb 1	68	747	65
3	W 2, Sb 100	18	127	20
4	Sn 3, Sb 30	32	189	30
5	Sn 1, Sb 10	21	431	15
6	Sn 3, Sb 12	16	175	22
7	Sn 3, Sb 6	32	156 и более	30
8	Mo 30, Sb 5	46	216 и более	30

Таким образом, методом гидротермального синтеза получены нанопорошки диоксида хрома с модифицирующими добавками. Электронно-микроскопические исследования показали, что образцы имеют игольчатую морфологию, причем под влиянием модифицирующих кристаллов-зародышей отношение диаметра иглы к ее длине увеличивается, что должно положительно сказаться на магнитных свойствах материала.

## КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Ф.З. Бадаев

Московский государственный индустриальный университет, 115280, г. Москва, ул. Автозаводская, 16,  
e-mail: bfz1@mail.msiu.ru

В настоящее время интенсивно развиваются исследования по получению и изучению свойств нанодисперсных и ультрадисперсных частиц (УДЧ) металлов, размеры которых не превышают 100 нм. Установлено, что УДЧ металлов обладают необычными физическими и химическими свойствами. Выявление особенностей влияния размера частиц на их физико-химические свойства представляет одну из наиболее фундаментальных проблем современных физики и химии. УДЧ металлов в настоящее время рассматриваются как перспективные вещества для получения эффективных каталитических систем, новых композиционных материалов, материалов с нелинейными оптическими свойствами, сенсорных систем. В связи с этим актуальны исследования по разработке методов получения УДЧ металлов в различных средах.

Одним из перспективных методов получения коллоидных растворов УДЧ металлов в органических растворителях является криохимический метод. Этот метод заключается в совместной конденсации паров металла и избытка органического растворителя в вакууме на охлаждаемую жидким азотом поверхность. В настоящей работе разработаны методики препаративного криохимического синтеза УДЧ серебра в органических растворителях различной химической природы и полярности и представлены результаты исследования образующихся УДЧ различными физико-химическими методами.

Получение УДЧ металлов проводили в криохимическом реакторе, который описан в работе [1]. Реактор был снабжен вакуумируемой рубашкой, рубашкой для хладоагента, испарителем металла, соплом для ввода паров органических веществ, отверстием для слива продуктов соконденсации.

Испарение металла проводили резистивным способом. Скорость конденсации паров органических растворителей составляла около  $10^{16}$  молекул/(см<sup>2</sup> · с), скорость конденсации паров металла –  $10^{12}$  ...  $10^{14}$  атомов/(см<sup>2</sup> · с). Давление в реакторе в ходе эксперимента поддерживали на уровне  $10^{-4}$  Торр. Время соконденсации составляло 1...3 часа. Криохимическая установка позволяла получать 100...150 мл коллоидного раствора металла. Этого количества вполне достаточно для получения представительных образцов других изделий и продуктов с использованием УДЧ металлов.

Нами были определены технологические параметры получения УДЧ серебра в таких растворителях как изопропанол, ацетон, ацетонитрил, пиридин, толуол. Для исследования физико-химических свойств УДЧ и коллоидной стабильности полученных систем были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентге-

нофазового анализа, спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях.

Некоторые результаты исследования УДЧ серебра, полученных при совместной конденсации с различными растворителями приведены в таблице.

**Серебро–изопропанол.** Коллоидная стабильность растворов серебра в изопропаноле невелика. Практически полная седиментация частиц серебра происходит за 4 ... 5 часов. В спектрах поглощения в УФ и видимой областях наблюдали широкую полосу в области 330...900 нм. Это свидетельствует о широком распределении частиц по размерам. Максимумы полос поглощения ( $\lambda_{\max}$ ) приведены в таблице. Полученные рентгенограммы УДЧ серебра показали наличие фазы чистого серебра. Пиков, соответствующих оксиду серебра, не обнаружено. Оценка среднего размера микрокристаллитов (областей когерентного рассеяния) по уширению пиков на рентгенограмме дала значение 16 нм.

Методом ПЭМ были получены изображения больших кластеров серебра, образующихся при агрегации первичных частиц в изопропаноле. Основное количество первичных частиц имеет размеры 10...50 нм. Первичные частицы объединены в большие кластеры, размеры которых могут достигать 1000...3000 нм. Большие кластеры имеют «рыхлую» структуру, т. е. они имеют пустоты и для них не характерна плотная упаковка частиц, из которых он образован. Такие кластеры называются фрактальными.

Фрактальные кластеры являются одним из объектов с фрактальной структурой и обладают дробной размерностью. Они состоят из набора мелких частиц, размеры которых значительно меньше размеров кластера. Между размером кластера  $R$  и числом частиц в нем  $N$  существует следующая связь:

$$N \sim R^D.$$

Параметр  $D$  принято называть фрактальной размерностью. Как показали исследования, проведенные с помощью компьютерных методов, значения фрактальной размерности зависят от способа образования фрактального кластера [3]. Оценка фрактальной размерности, проведенная по микрофотографиям, полученным с электронного микроскопа, для кластеров серебра в изопропаноле дала значение  $D = 1,9$  [2].

**Серебро - ацетон.** Коллоидные растворы серебра в ацетоне устойчивы в течение 3...4 недель. В спектре поглощения наблюдали широкие полосы поглощения в области 340...900 нм с максимумами при 365 и 420 нм (при содержании серебра 0,03 мг/мл).

Рентгенограммы УДЧ серебра, полученных в ацетоне, свидетельствуют о наличии фаз серебра и

незначительного количества оксида серебра  $Ag_2O$ . Оценка среднего размера микрокристаллитов серебра по уширению пиков на рентгенограмме дала значение 22 нм (содержание серебра 0,1 мг/мл). Полученное значение фрактальной размерности для кластеров серебра в ацетоне составило  $D = 1,8$ .

Таблица - Свойства УДЧ серебра, полученных в органических растворителях

Растворитель	Содержание серебра, мг/мл	$\lambda_{max}$ , нм	Средний размер кристаллитов Ag, нм	Фрактальная размерность кластеров, $D$
Ацетон	0,01	347, 417	-	-
	0,03	365, 420	-	-
	0,1	391	22	1,8
Ацетонитрил	0,01	307, 362, 413	-	-
	0,2	227, 250, 261, 271, 433	21	1,7
Изопропанол	0,04	271, 365, 455	-	-
	0,08	272, 300, 364	16	1,9
Толуол	0,03	300, 360, 460	-	-
	0,05	300, 360, 475	9	1,5
Пиридин	0,4	340	35	-

**Серебро - ацетонитрил.** Коллоидные растворы серебра в ацетонитриле устойчивы в течение нескольких месяцев. В спектрах поглощения систем с содержанием серебра 0,04...0,2 мг/мл наблюдали полосы поглощения в области 220...270 нм и широкую интенсивную полосу поглощения в области 330...800 нм с максимумом при 420...440 нм.

Рентгенограммы УДЧ серебра, полученных в ацетонитриле, свидетельствуют о наличии фаз серебра и оксида серебра  $Ag_2O$ . Оценка среднего размера микрокристаллитов серебра дала значение 21 нм. Фрактальная размерность кластеров серебра, образующихся в ацетонитриле, составила  $D = 1,7$ .

**Серебро - толуол.** Коллоидная стабильность высокодисперсных систем серебра в толуоле значительно лучше, чем в изопропанол, но хуже, чем в ацетоне и ацетонитриле. В зависимости от содержания серебра седиментация УДЧ металла протекает в течение 10...20 суток. В спектре поглощения наблюдали три широкие полосы поглощения с максимумами около 300, 360 и 455...475 нм. Средний размер микрокристаллитов составил 9 нм. Большие кластеры серебра также имели фрактальную структуру. Фрактальная размерность составила  $D = 1,5$ .

**Серебро - пиридин.** Коллоидные растворы серебра в пиридине имели темно-коричневый цвет. В спектре поглощения наблюдались две широкие полосы с максимумами около 365 нм и 510 нм при содержании серебра 0,8 мг/мл. При содержании серебра 0,4 мг/мл наблюдалась полоса поглощения с максимумом около 340 нм и широкая полоса поглоще-

ния без максимума в области 400-800 нм. Наличие широких полос поглощения свидетельствует о широком распределении по размерам частиц серебра. Поглощение в области длин волн меньших 380 нм соответствует поглощению малых частиц серебра с числом атомов  $n \leq 12$ . Через сутки максимум в коротковолновой области сдвигался к 300 нм, а оптическая плотность растворов серебра в пиридине на длине волны  $\lambda = 364$  нм уменьшалась в 2,5-3 раза и затем оставалась постоянной. Исследование УДЧ, полученных из образца с содержанием металла 0,4 мг/мл методом рентгенографии показало наличие фаз Ag и  $Ag_2O$ . Средний размер кристаллитов, определенный по уширению линий составил 35 нм.

Проведенные исследования на примере серебра показали, что криохимическим методом можно получать в среде органического растворителя УДЧ металлов с размером первичных частиц 9...50 нм.

Установлено, что первичные частицы серебра объединяются в агрегаты, имеющие фрактальную структуру. Полученные значения фрактальной размерности кластеров серебра в использованных органических растворителях свидетельствуют о разном механизме образования фрактальных кластеров. По данным работы [3] значение  $D = 1,9$  соответствует механизму агрегации кластер - кластер при прямой траектории движения частиц. В случае ацетонитрила и толуола полученные значения фрактальной размерности соответствуют механизму агрегации кластер-кластер при броуновском движении частиц, когда длина свободного пробега частицы мала по сравнению с характерными размерами области, ответственной за рост кластера.

Полученные результаты необходимо учитывать при изучении оптических свойств УДЧ металлов, полученных криохимическим методом, при получении каталитических систем и композиционных материалов, а также при проектировании более производительных криохимических установок для получения УДЧ металлов.

## Литература

1. Ф.З. Бадаев, В.А. Батюк, А.М. Голубев и др. Исследование ультрадисперсных частиц некоторых металлов, полученных криохимическим методом // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естественные науки. – 1998. – № 1. – С. 87 – 91.
2. Ф. З. Бадаев, В. В. Фёдоров, М. Н. Машьянов. Образование фрактальных кластеров при криохимическом получении ультрадисперсных частиц серебра в органических растворителях // Необратимые процессы в природе и технике. Сб. научных трудов. Вып. 1. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – С. 210-218.
3. Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991.

## ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ МИКРОСТРУКТУРЫ И УРОВЕНЬ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОРОШКА ТАНТАЛА

Ю.П. Пинжин<sup>1,2,3</sup>, И.А. Дитенберг<sup>1,2,3</sup>, К.И. Денисов<sup>1,2</sup>, А.Н. Тюменцев<sup>1,2,3</sup>,  
М.А. Корчагин<sup>4</sup>, И.А. Швец<sup>2</sup>, Е.В. Чулков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск, пр. Академический, 2/4,

<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36,

<sup>3</sup>Сибирский физико-технический институт, 634050, Томск, пр. Ленина, 67

<sup>4</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
pinzhin@phys.tsu.ru

В работах [1-3] было установлено, что в порошке Nb и композитах Nb-Al, Ti-Al после механической активации (МА) формируются высокодефектные структурные состояния характеризуемые высокими (сотни град/мкм) значениями кривизны кристаллической решетки и большой плотностью дисклинаций на границах субмикро- или нанокристаллов. Для выявления общих закономерностей и индивидуальных особенностей необходимо проведение подобных исследований на различных порошках металлических материалов и их системах, которые различающихся характеристиками прочности и пластичности, релаксационной способностью, типом кристаллической решетки и т.д.

В работе проведено исследование особенностей структуры и микротвердости порошка чистого тантала (99,99 %) после различной продолжительности МА. Обработка проводилась в энергонапряженной планетарной шаровой мельнице АГО-2 в атмосфере аргона при центробежном ускорении шаров  $400 \text{ м/с}^2$  с использованием стальной гарнитуры. Структурные исследования проведены с комплексным применением рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что увеличение продолжительности механической активации от 1 до 5 минут приводит, с одной стороны, к более интенсивному измельчению порошка, с другой обеспечивает формирование конгломератов из мелких частиц (рис. 1). В связи с чем, вместо большого количества фракций частиц с размерами от нескольких нанометров до сотен микрон (рис. 1 а), наблюдаются как отдельные частицы размерами от десятков до сотен нанометров (рис. 1 б), так и конгломераты из них размерами от нескольких микрон до нескольких десятков микрон.

По результатам анализа уширения пиков на рентгенограммах (рис. 2) установлено, что увеличение продолжительности МА от 1 до 5 минут обеспечивает существенное уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и рост уровня микронискажений (табл. 1), что свидетельствует о высоком уровне внутренних напряжений. Важным результатом является обнаружение на рентгенограммах дифракционных пиков железа (рис. 2), концентрация которого с увеличением продолжительности обработки растет до 7 об.% после 5 минут МА, что связано с загрязнением обрабатываемого порошка элементами гарнитуры мельницы.

Микротвердость по Виккерсу ( $H_v$ ) крупных порошинок была измерена путем закрепления их в эпоксидном клее. Результаты измерения

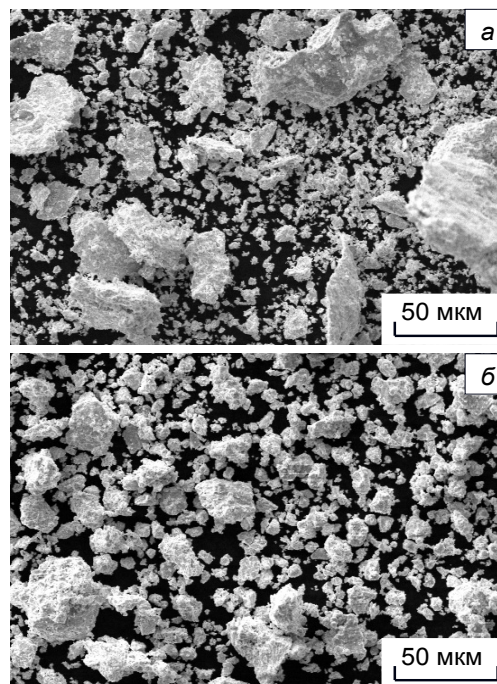


Рисунок 1 - Порошок Ta после 1 (а) и 5 (б) минут МА

свидетельствуют о существенном (в 5-6 раз) упрочнении материала в процессе МА (таблица). Значительный разброс в значениях микротвердости является следствием высокой неоднородности формирующихся в процессе деформации структурных состояний.

Как показали исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, в процессе МА в порошке формируются структурные состояния с высокой плотностью дефектов кристаллической структуры (рис. 3). Следует отметить,

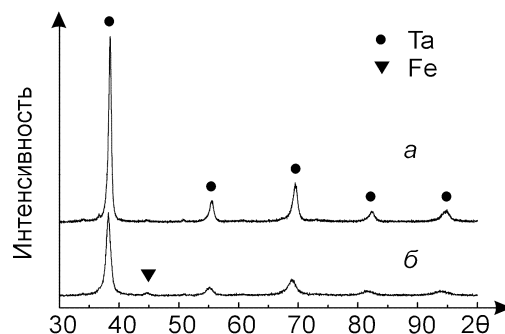


Рисунок 2 - Рентгенограммы порошка Ta после 1 (а) и 5 (б) минут МА

Таблица - Микротвердость ( $H_{\mu}$ ), размер ОКР ( $L$ ), величина микроискажений решетки ( $\Delta d/d$ ) и фазовый состав порошка Ta после МА

T, мин	$H_{\mu}$ , ГПа	L, нм	$\Delta d/d$ , %
0	1,7	72	0,26
1	5-7	24,4	0,44
5	8-11	13,4	0,68

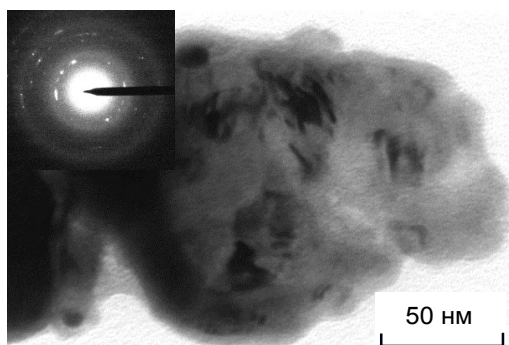


Рисунок 3 - Микроструктура порошка Ta после 5 минут МА

что, ввиду сложного характера электронномикроскопического контраста, светлопольные изображения не дают достаточно информации для количественной аттестации дефектной структуры объема и границ зерен, поэтому было проведено детальное исследование с применением методики темнопольного анализа дискретных и непрерывных разориентировок [3,4].

Установлено, что уже после 1 минуты МА в отдельных областях порошинок наблюдается формирование двухуровневых структурных состояний – нанозерна размерами менее 100 нм, содержащие субзерна размерами 5-15 нм с малоугловыми границами разориентации. В результате анализа перемещения контуров экстинкции при изменении угла наклона  $\varphi$  образца в гониометре (рис. 4) установлено, что значения кривизны кристаллической решетки в субзернах могут достигать сотен град/мкм. При этом следует заметить, что эти значения обусловлены наличием как непрерывных, так и дискретных (за счет малоугловых границ) разориентировок, вклады которых без детальных исследований разделить затруднительно. После 5 минут МА подобные состояния наблюдаются практически во всем объеме материала. Важным результатом является принципиальное подобие обнаруженных структурных состояний микроструктуре ниобия после аналогичной обработки [2, 3], что свидетельствует об общих механизмах деформации и структурообразования в металлах данного класса.

Таким образом, в процессе МА в порошке тантала формируются высокодефектные двухуровневые наноструктурные состояния, в которых кривизна кристаллической решетки может достигать сотен град/мкм. Модификация внутренней структуры

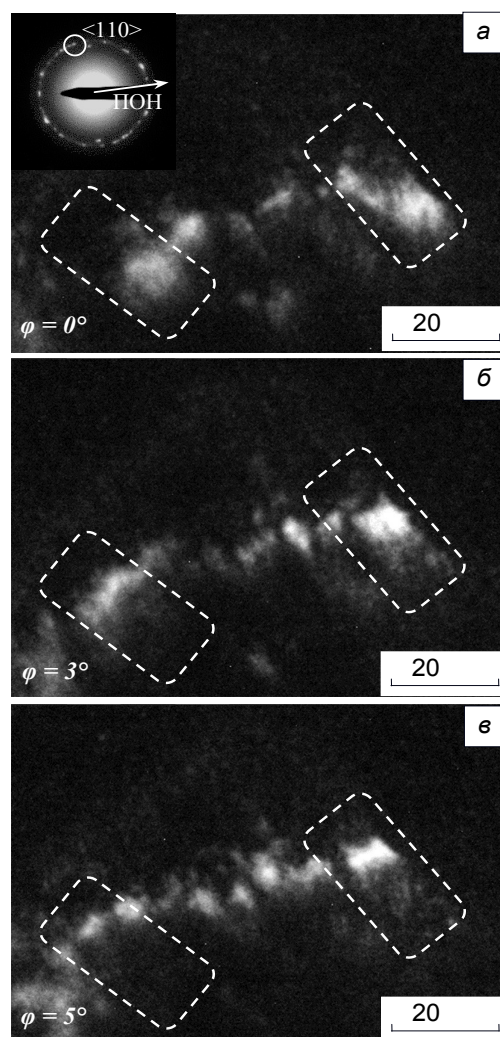


Рис. 4. Пример темнопольного анализа дефектной структуры порошка Ta после 5 минут МА

сопровождается измельчением порошка с образованием конгломератов и существенным увеличением микротвердости материала.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-85.2011.8) и междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 72. Использовано оборудование ТМЦКП ТГУ.

#### Литература

1. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корчагин М.А. // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 2. – С. 195-202.
2. Денисов К.И., Дитенберг И.А. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11/3. – С. 46-49.
3. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Денисов К.И., Корчагин М.А. // Физическая мезомеханика. – 2011. – № 6. – С. 53-62.
4. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 9. – С. 26-36.

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СОЛИ

П.В. Лапсина, Е.И. Казакин

ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный университет», 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6,  
e-mail: lrv110185@rambler.ru

Получение ультрадисперсных металлических порошков является одним из наиболее важных направлений в нанотехнологии. Интерес к изучению ультрадисперсных частиц связан с новыми перспективными возможностями использования наноматериалов во многих областях науки и технике, в частности, для синтеза новых материалов, для получения эффективных и избирательных катализаторов, для создания элементов микроэлектронных и оптических устройств.

Современные методы получения ультрадисперсных порошков очень разнообразны. Однако, большинство из них требуют специального сложного оборудования, трудоемкой пробоподготовки, больших энергетических и финансовых затрат и т. п. В связи с этим выделяют химические методы получения ультрадисперсных порошков. Данный класс методов характеризуется технологической простотой и экономичностью, а также возможностью регулирования процесса на каждой стадии путем изменения условий синтеза (в частности, температуры, pH, природы прекурсоров, концентраций реагентов и др.) с целью получения конечного продукта заданного фазового состава, дисперсности и морфологии.

До настоящего времени химические способы получения наночастиц металлов ограничивались восстановлением водорастворимых солей. Однако интерес представляет получение наноразмерных металлических частиц не только из раствора соли металла, но и из малорастворимых или практически не растворимых фаз. Установление возможности получения наночастиц металлов, минуя стадию растворения, открывает новые возможности в технологии получения металлических наноструктур, учитывая тот факт, что номенклатура водонерастворимых соединений металлов, особенно природного происхождения, значительно шире, чем водорастворимых. В работе изучена возможность получения металлического никеля из кристаллического карбоната никеля при воздействии различных внешних факторов.

Ультрадисперсные порошки никеля получали восстановлением кристаллического карбоната никеля избытком гидразингидрата при различных температурах. Был выбран оптимальный как по скорости, так и по степени превращения интервал температур 80° - 95°С.

Дисперсная структура и фазовый состав металлических порошков никеля исследованы методом широкоугольной рентгенографии. По разности широкого интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) рассчитаны функции распределения неоднородностей по размерам  $D_m(d)$ , которые имеют бимодальное распределение. На рисунке 1 представлена типичная функция распре-

ления частиц по размерам для металлического никеля, полученного при 95°С. Первый максимум, предположительно, соответствует размерам нанокристаллитов, в то время как второй максимум функции распределения характеризует размеры агломератов (150 - 1400 нм). Информация о поверхности и формо-размерных характеристиках агломератов металла получена с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM6390 SEM. Образцы металлического никеля представляют собой сложные агломераты сферической формы со средним размером 0.5 мкм, состоящие из более мелких составных частей (рисунок 5а).

Также ультрадисперсные порошки никеля получали в магнитном поле с индукцией 0.108 Тл. Согласно результатам МУР образующиеся частицы никеля имеют бимодальное распределение: фракция с размерами до 40 нм и 150 – 1400 нм (рисунок 2). Максимум функции распределения, характеризующий размеры агломератов, имеет большую интенсивность и сдвинут в сторону больших размеров (рисунок 2а), по сравнению с аналогичным распределением для частиц, полученных без магнитного поля (рисунок 1а). Магнитное поле способствует образованию упорядоченных агломерационных структур, со средним размером до 800 мкм, состоящих из сферических металлических частиц (рисунок 5 б).

Образцы ультрадисперсного никеля, полученного как в магнитном поле, так и без него подвергали ультразвуковой обработке (рисунок 5в, г). При этом происходит некоторое снижение интенсивности МУР и, соответственно, функции  $D_m(d)$ , что можно интерпретировать как «разрыхление» структуры (рисунки 3а, 4а). Более выраженные изменения агломерационной структуры в области размеров >100 нм наблюдаются после ультразвуковой обработки образцов, полученных в магнитном поле. После обработки ультразвуком (рисунок 4а) агломерационный максимум функции распределения значительно смещается в сторону меньших размеров (350 нм) по сравнению с образцом, полученным в магнитном поле без обработки ультразвуком (550 нм). При этом в области наименьших размеров (до 30 нм) наблюдается, хотя и незначительное, но все же увеличение относительного содержания наноконпоненты после ультразвуковой обработки (рисунок 4б). Для образцов, полученных без магнитного поля и обработанных ультразвуком, в этой области наблюдается снижение интенсивности  $D_m(d)$  (рисунок 3 б). В целом дисперсная структура в области наименьших размеров для всех образцов качественно не меняется.

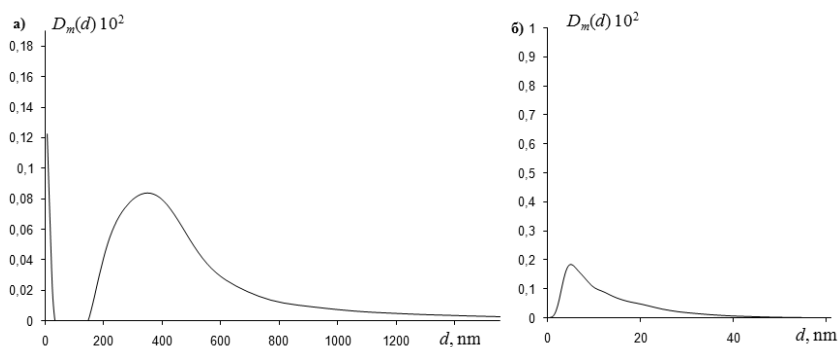


Рисунок 1 - Массовая функция распределения частиц по размерам для никеля, полученного при 95°C: а) общий вид функции распределения; б) частный вид функции распределения в области малых размеров, характеризующий отдельные кристаллиты

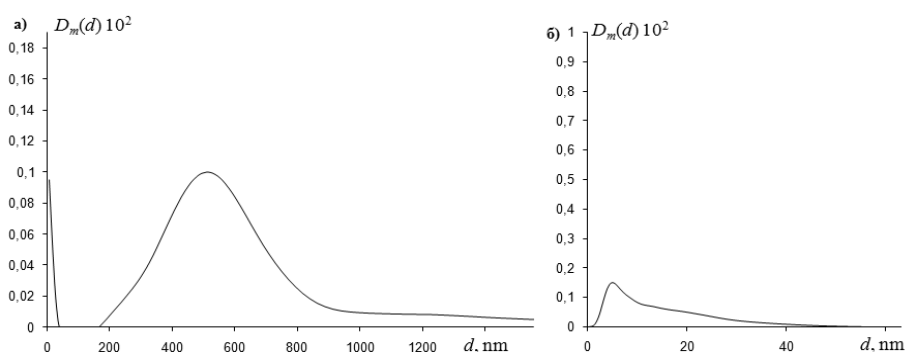


Рисунок 2 - Массовая функция распределения частиц по размерам для никеля, полученного в магнитном поле при 95°C: а) общий вид функции распределения; б) частный вид функции распределения в области малых размеров, характеризующий отдельные кристаллиты

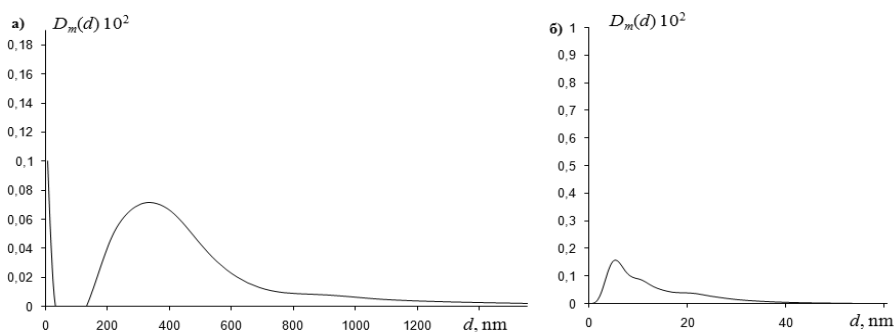


Рисунок 3 - Массовая функция распределения частиц по размерам для никеля, полученного при 95°C и обработанного ультразвуком: а) общий вид функции распределения; б) частный вид функции распределения в области малых размеров, характеризующий отдельные кристаллиты



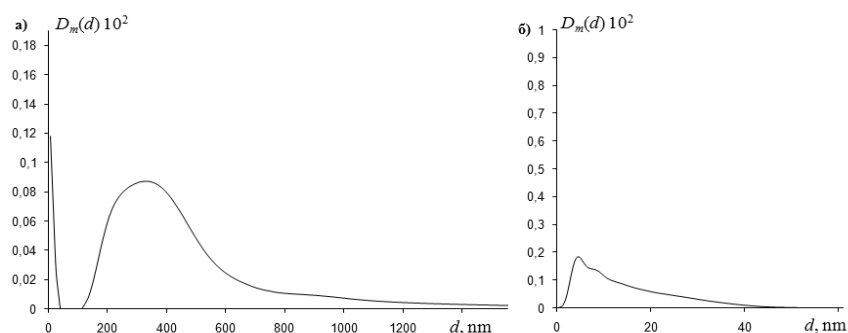


Рисунок 4 - Массовая функция распределения частиц по размерам для никеля, полученного в магнитном поле при 95°C и обработанного ультразвуком: а) общий вид функции распределения; б) частный вид функции распределения в области малых размеров, характеризующий отдельные кристаллиты

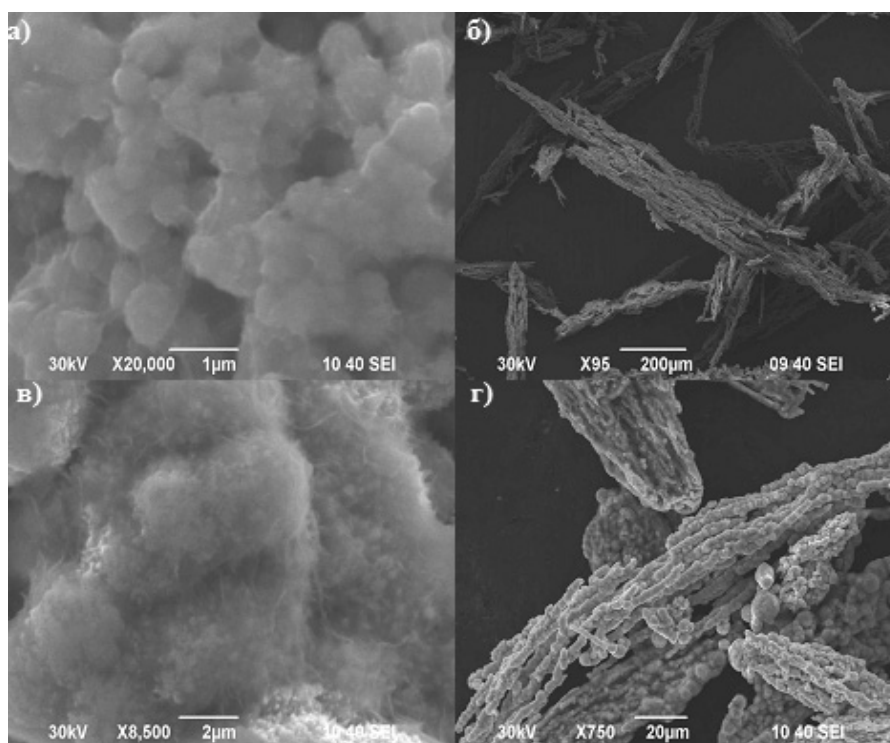


Рисунок 5 - Растровые электронные микрофотографии металлических частиц никеля, полученных при различных условиях: а) 95°C; б) 95°C, в магнитном поле; в) 95°C, ультразвуковая обработка; г) 95°C, в магнитном поле, ультразвуковая обработка.

При образовании никеля из кристаллической соли ярко выражены процессы агломерации, которые до некоторой степени управляемы выбором режима синтеза. На образующиеся частицы никеля возможно воздействие двух типов полей: магнитного и ультразвукового. Ультразвук – механическое воздействие, при котором происходит разрыхление аг-

ломератов; магнитное поле - воздействие на уровне электромагнитных взаимодействий, вследствие этого возможно изменение взаимодействия нанокристаллитов, приводящее к ориентации и структурированию.

## НАНОМОДИФИКАЦИЯ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

*С.М. Ушеренко, Ю.С. Ушеренко*

Белорусский Национальный Технический Университет (БНТУ),  
Республика Беларусь, 220013, г. Минск, Независимости, 65, e-mail: usherenko@gmail.com

**Введение.** В условиях конкуренции между производителями конструкционных материалов определяющими факторами являются: создание нового комплекса физико-химических свойств, снижение затрат энергии и затрат на легирование матричного материала. С этой позиции представляется эффективным создание композиционных материалов. При таком подходе энергетические и материальные затраты локализуются в объеме каркасного материала. Повышение производительности процесса создания композиционных материалов может быть реализовано при высокоэнергетическом и динамическом воздействии на матричный материал [1].

В качестве примера матричного материала целесообразно рассмотреть алюминий и его сплавы. Такая постановка исследований основана на хорошо известной информации о том, что существенные изменения механических и физико-химических свойств этой группы конструкционных материалов происходят при низкой концентрации легирующих элементов. Новые алюминиевые сплавы появляются только тогда, когда находят новые фазы. Такие фазы – это, по существу, химические соединения - интерметаллиды, образующиеся в сплаве и заметно влияющие на его свойства. Разные фазы по-разному повышают прочность, коррозионную стойкость и другие важные характеристики сплава. Однако упрочняющих фаз в настоящее время найдено меньше десятка. Создание таких фаз возможно лишь при условии растворимости соответствующих элементов в алюминии [2]. Малое количество упрочняющих фаз при их концентрации в долях процента качественно изменяет комплекс физико-химических свойств. В этих условиях наномодифицирование, которое при равном или близком химическом составе существенно меняет уровень физико-химических свойств, имеет хорошие перспективы.

Алюминиевые сплавы играют значительную роль в машиностроении [2]. Многие конструктивные элементы аэрокосмических аппаратов изготавливаются из сплавов алюминия, включая систему алюминий-кремний. Наличие ступок космической пыли, движущихся с высокой скоростью (выше 1000 м/с) на околоземной орбите, требует изучения специфических изменений структуры этих материалов при воздействии этих ступок. Внимание к изменениям в алюминиевых сплавах, особенно в условиях длительных космических полетов, обусловлено тем, что дефектность структуры сплавов определяет уровень физико-механических свойств и существенно влияет на живучесть всего космического аппарата (КА).

Импульсное нагружение металлов характеризуется внешним физическим воздействием на реальный объект различных факторов (объемные и поверхностные силы, температура, облучение и т.п.),

которые отличается кратковременностью действия, измеряемого на практике микросекундами. Использование взрывчатых веществ как источника энергии при импульсном воздействии в настоящее время достаточно экономически обосновано. Особенность взрывного нагружения заключается в том, что плоские дефекты типа двойников или дефектов упаковки образуются в сплавах с более высокой поверхностной энергией, чем при квазистатическом нагружении. Плотность дислокаций и твердость после упрочнения взрывом возрастают более интенсивно, чем после традиционных методов обработки давлением. Динамическое упрочнение способствует образованию избыточного количества дефектов в кристаллической структуре.

Перестройка структуры массивного твердого тела возможна за счет создания в нем полей давлений и градиентов напряжений. Достижение высоких давлений в твердом теле не является решающим фактором для измельчения структуры. Чем больше градиент напряжений в твердом теле, чем более разнородный материал, образующий это тело, тем больше вероятность протекания локальных деформаций и измельчения структуры. Важным фактором, способствующим или препятствующим протеканию процесса деструкции, является время процесса. Образование в твердом теле при импульсных процессах флуктуаций, а также соответственно градиентов, энергии, давления, температуры, деформаций и т.д. является правилом, а не исключением как при стационарных процессах нагружения [3].

В экспериментах, проведенных на ускорителе тяжелых ионов в Дармштадте, пучок ионов урана из ускорителя направлялся на помещенный в камеру образец. В обычных условиях высокоэнергетический ион, проходя через вещество, тратит часть энергии на торможение и производит разрушения вдоль своего пути. В результате образец материала после облучения оказывается армированным параллельными и очень узкими (10 нм) каналами, заполненными аморфным веществом. При умеренных дозах облучения эти тонкие каналы расположены достаточно далеко друг от друга и на общую структуру и свойства материала почти не влияют. Однако, когда тот же эксперимент провели под высоким давлением, то картина оказалась иной. При облучении графита, находящегося под давлением 80 000 атмосфер, каналы не были обнаружены. Вместо этого, по данным авторов работы [4], наблюдалась перестройка структуры материала (фазовый переход). После облучения кристаллические плоскости в графите оказались развернуты под хаотическими углами: графит перешел в аморфное состояние. Экспериментаторы не ожидали увидеть фазовый переход в аморфную фазу. При таких давлениях стабильной формой углерода является алмаз. Аналогичную се-

рию экспериментов провели с металлическим цирконием и обнаружили, что и в этом случае совместное действие облучения и высокого давления приводит к новым структурным превращениям. Это физическое явление оказалось неожиданным. Понятно только, что существенную роль в этом играет высокое давление. Как показали исследования, без него даже при тысячекратной дозе облучения ничего подобного не происходит. Эксперименты доказали, что дополнительное облучение тяжелыми ионами играет роль катализатора процесса структурного превращения, если вещество находится под давлением. Высказывалось закономерное предположение, что за счет этого физического эффекта удастся создать микро- и наноматериалы материалы с новыми характеристиками или упростить уже имеющийся технологический процесс.

В настоящее время нет принципиальных трудностей при создании высоких давлений в обрабатываемых материалах и при их облучении потоком высокоэнергетических ионов. Для этого достаточно будет, чтобы установки, позволяющие создавать высокое давление, размещались на территории стационарных электростатических ускорителей. Недостатком такого решения будет весьма высокая стоимость операции облучения. Себестоимость одного цикла облучения на таких ускорителях составляет сотни тысяч долларов США.

Создание таких наноструктурных элементов целесообразно производить динамическими методами. Для того, чтобы обойти проблемы создания высокого качества контактов и связей между структурными элементами композиционного материала следует использовать, как физический инструмент, метод прошивки металлических преград, известный как сверхглубокое проникание [5]. Это особенно актуально потому, что эффекты сверхглубокого проникания реализуются в природе именно при соударении сгустков пыли с твердыми телами в условиях космического пространства.

В условиях сверхглубокого проникания сочетаются интенсивное электромагнитное излучение и давление в диапазоне десятков тысяч атмосфер. Это явление получило известность как сверхглубокое проникание (СГП) или “эффект Ушеренко”. В конце 70-х годов было обнаружена аномалия в поведении сгустка порошковых (пылевых) частиц при соударении с металлическими преградами. Сгусток пыли в диапазоне условий СГП проникает в преграды на глубины в десятки и сотни миллиметров. Аномалией является то, что при обычном ударе отношение глубины проникания к калибру (определяющему размеру) ударника не превышает 6-10. Следовательно, в случае СГП сопротивление материала преграды движению в нем частиц сгустка уменьшается в сотни и тысячи раз [1]. Проблема при объяснении наблюдаемых результатов заключается в том, что даже при использовании в качестве материала преграды воды глубина проникания, как правило, не превышает 100 калибров ударника. СГП в автомобильном режиме позволяет стабильно реализовывать проникание частиц сгустка в твердое тело на

глубины в 100 – 10 000 калибров. Понятно, что совершенно недостаточны предложенные модельные условия, позволяющие исключить влияние статической прочности на проникание. В физике удара принято считать, что 90-98% кинетической энергии удара затрачивается на преодоление именно статической прочности материала преграды, а только 2-10% на динамические потери энергии. В условиях сверхглубокого проникания пылевые частицы пронизывают преграды, формируя в них длинномерные (десятки миллиметров) каналы образования с диаметром в диапазоне 0,1 – 2 мкм. Исследования показали, что в канальной зоне происходили динамические фазовые переходы. Эксперименты на железных преградах выявили существование трехмерных (типа солитона) зон материала с давлением не менее 80 000 -120 000 атмосфер [6]. При этом давление в основной части материала преграды не превышало 10 000 атмосфер.

По мере накопления информации о поведении алюминия и его сплавов в условиях динамических нагрузок удалось выявить динамические фазовые переходы и определить динамический массоперенос в объеме каркаса [7]. Обработка алюминия при макро ударе не приводит к повышению прочности и перестройке субмикро- и микроструктуры. Использование же для удара сгустков пылевых частиц вызывает существенные отличия в процессе взаимодействия этих тел, в перестройке структуры преграды и изменения физико-химических свойств.

Целью этого исследования является определение условий наномодифицирования армирующих волокон.

### **I. Структурные изменения при сверхглубоком проникании**

В качестве объекта исследования используем сплав Al-12%Si (AK12). Этот материал после введения частиц был подвергнут электрохимической обработке (см. рисунок 1). Частицы кремния использованы, как активаторы коррозии, а частицы свинца использованы как ингибиторы и маркеры. В режиме СГП доля вводимых порошковых частиц не превышает 0,1 масс %. Однако, такая концентрация достаточна для того, чтобы значительно изменить коррозионную стойкость обработанного материала [8]. Введение карбида кремния позволяет резко активировать процесс коррозии, а свинца резко замедлить коррозию. На основании цикла исследований электрохимических свойств материалов, полученных при синтезе каркаса (закрытая система) в литейном сплаве Al + 12%Si, новых химических соединений и элементов в процессе динамического введения микродобавок свинца и карбида кремния получены два новых композиционных материала.

Электрохимические свойства новых материалов существенно отличаются друг от друга и от исходного сплава. В период времени травления 0–1800 мин наибольшей стойкостью обладает исходный материал. Однако на этапе травления 980–1860 мин, когда зоны влияния, синтезируемые при введении свинца, образуют защитную оболочку, стойкость

этого материала на  $\approx 18\%$  превышает стойкость матричного материала и на  $\approx 45\%$  стойкость материала, сформированного при введении SiC.

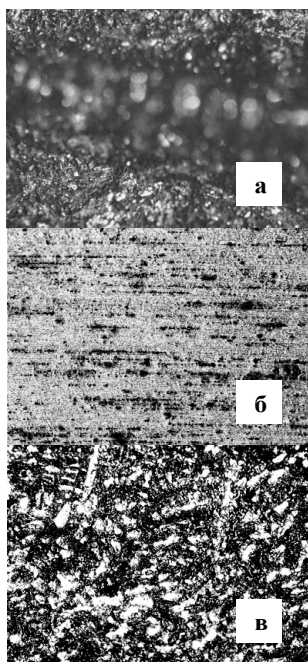


Рисунок 1 - Структура литейного сплава - Al-12%Si после и до введения частиц свинца в режиме сверхглубокого проникания: а - SiC  $\rightarrow$  сплав Al-12%Si в продольном сечении,  $\times 100$ ; б- Pb  $\rightarrow$  сплав Al-12%Si в продольном сечении,  $\times 100$ ; в – исходный сплав Al-12%Si.

Показано, что доля зон влияния (армирующие волокна) не превышает 11%. Соответственно, удельная коррозия этих зон при введении свинца как минимум в десять раз ниже удельной коррозии исходного материала. Синтезированный материал практически не корродирует. Удельная коррозия зон влияния в литейном сплаве Al + 12% Si при введении SiC в 5.6 раза выше, чем у исходной металлической матрицы.

Прошивка алюминиевой матрицы частицами потока должна приводить к сильным искажениям в зоне проникновения. Качественные отличия в структуре алюминия и его сплавов при обработке сгустками пыли в режиме СГП были выявлены при больших увеличениях. Результаты этого исследования представлены в рисунке 2. Поскольку в режиме сверхглубокого проникновения использовались порошковые частицы с размерами менее 100 мкм, тогда размер канальной зоны в поперечном сечении должен значительно меньше исходного размера ударника [1]. Изучение таких объектов может эффективно выполняться с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Поэтому исследования проводилось на электронном микроскопе ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 125 кВ.

Типичной ошибкой при изучении канальных зон является их восприятие как полостей. Это связано с

тем, что материал канальной зоны, как правило, обладает при приготовлении шлифов травимостью существенно отличающейся от матричного материала. Поэтому при том же режиме обработки поверхности шлифа растворами кислоты или щелочи на месте канальной зоны возникает полость. Упрощенно канальную зону можно рассматривать как композиционный материал, состоящий из нескольких коаксиально расположенных зон. Поэтому если поперечное сечение центральной зоны принять за единицу, то поперечное сечение зоны с дефектной микроструктурой составляет 4-10 единиц. Вдоль оси в этой зоне можно наблюдать аморфную или наноструктуры. В объеме этого участка можно также регистрировать результат взаимодействия вводимого и матричного материала. В зависимости от режимов СГП и используемых материалов центральный участок зоны можно и не обнаружить.

Исследования материалов, подвергнутых импульсному воздействию сгустком пылевых частиц,

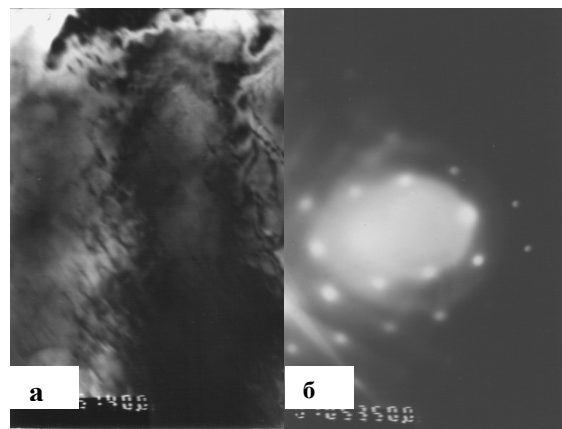


Рисунок 2 - Структура донной части канального элемента: а-- $\times 40000$ , б – электронограмма.

показали существенную перестройку алюминия и его сплавов на субмикро- и микроуровнях. Изучение канальной зоны, формируемой при СГП, позволило обнаружить в объеме массивной заготовки “аморфизацию”, нано- и микроструктурные участки [8]. На рисунке 2 показана nano структура участка канального образования в сплаве АК12. Наличие аморфизованных зон в канальных структурных элементах не вызывает удивления. При СГП реализуется комплекс физических условий, обеспечивающих высокое давление и потоки высокоэнергетических ионов [5,6]. В результате исследований глубин проникания сгустка было установлено, что алюминиевая преграда толщиной 0,1 м останавливает поток пылевых частиц (фракция 10 – 100 мкм).

Использование же в качестве материалов защитных преград сплавов алюминия с кремнием и цинком потребовало для достижения той же цели толщин 0,16-0,18 м. Известно, что статическая и динамическая прочность алюминиевых сплавов заметно выше, чем те же характеристики технического алюминия. Очевидно, что известная зависимость глуби-

ны пробивания (проникания) для ударника (сгустка дискретных частиц) от исходной статической и динамической прочности материала преграды, определенная для макрообъектов, не работает.

При изменении состава вводимой порошковой смеси предел прочности и относительное удлинение, которое использовали как характеристику пластичности, существенно менялись. Изменение предела прочности сплава Al-12%Si в рамках проведенных экспериментов наблюдалось в диапазоне от -7,6% до +33%. Относительное удлинение после СГП увеличилось в 5 – 10 раз. Такое повышение пластичности литейного сплава после обработки в режиме СГП представляет собой очередную аномалию [8].



Рисунок 3 - Тонкая структура кремневой пластины в сплаве АК-12 после СГП,  $\times 60000$ .

Пластичность алюминий-кремниевых сплавов зависит от количества и свойств кремниевых игл. Микроструктура литого образца сплава Al-12%Si состоит из дендритов  $\alpha$ - твердого раствора кремния в алюминии, эвтектики и первичных кристаллов кремния. Эвтектический кремний имеет игольчатое строение, размер игл 60-90 мкм. Дендритные оси, в основном, совпадают с направлением кристаллизации, размеры дендритов 20-70 мкм. Длина цельного участка иглы  $\approx 10$ -12 мкм.

При СГП (давление  $\approx 5$ -10 ГПа) в структуре сплава Al-12%Si наблюдали изменение направленности осей дендритов и дробление фазовых составляющих: первичных кристаллов кремния и игл кремнистой эвтектики. Средний размер игл составлял  $\sim 30$  мкм. Длина цельного участка иглы уменьшилась до 2,5 -7 мкм. Поперечный диаметр канальной зоны составил 0,2-0,7 мкм, а поперечный диаметр зоны активированного материала достиг 1,6-2 мкм. Поперечный диаметр дефектной зоны составлял 3,5-4 мкм. Уменьшение длины цельного участка иглы в 1,4- 5 раз недостаточно, чтобы обеспечить повышение пластичности сплава Al-12%Si в 5-10 раз.

Поэтому исследовались изменения в тонкой структуре после обработки порошковой смесью

«углеродный материал +SiC» на электронном микроскопе ЭМ-125. Прошивка металлической матрицы частицами порошковой смеси подтверждалось наличием изгибных экстинкционных контуров, идущих от краев канала, и характером микродифракции, полученной с данного участка. При больших увеличениях в зонах кремниевых игл очевидно поперечное дробление игл полосами скольжения (скола). Особенностью этого процесса являлось отсутствие заметных сдвигов элементов дробления друг относительно друга (рисунок 3). При увеличениях менее  $\times 40000$  невозможно заметить, что границы между блоками дробления располагаются через  $\approx 100$  – 200 нанометров.

Основной причиной повышения пластичности Al-12%Si является поперечное дробление игл. При такой структуре игл пластичность будет определяться не армирующим, а матричным материалом.

Введение в сплав композиций на основе свинца не приводит к изменению твердости по глубине, но изменяет химический состав и, следовательно, свойства этого материала. Результаты изменения химического состава алюминиевого сплава АК-12 показаны в таблице.

Таблица - Концентрация химических элементов в разных точках зон влияния (масс.%).

№ п/п	Al	Si	Ca	K	Pb
1	61,41	12,44	7,50	3,64	10,54
2	94,64	1,41	0,05	0,06	1,19
3	69,87	13,43	4,54	3,22	5,49
4	79,49	0,33	0,24	0,07	0,60
5	75,72	2,26	0,27	0,00	1,66
6	1,94	14,48	0,49	3,14	2,35
7	51,30	3,92	0,63	0,00	5,36
8	86,9	12,75	0,00	0,00	0,03
№ п/п	Mg	Fe	Mn	Ti	Zn
1	2,24	0,88	0,50	0,80	0,00
2	2,17	0,10	0,35	0,01	0,00
3	2,08	0,24	0,00	1,11	0,00
4	0,00	7,65	0,05	1,84	0,00
5	0,00	9,82	7,48	0,06	2,71
6	0,25	76,86	0,25	0,06	0,15
7	0,00	9,93	4,62	0,14	24,08
8	0,01	0,13	0,06	0,00	0,05

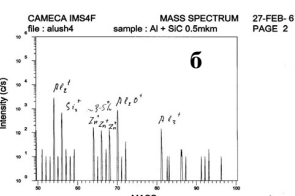
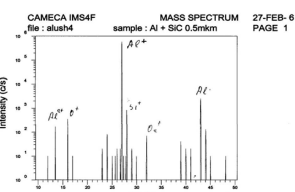
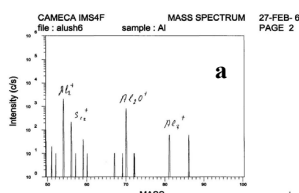
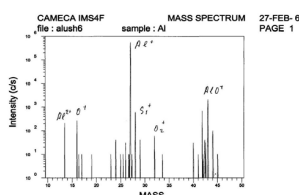
В исходном литом сплаве суммарная концентрация примесей других элементов не превышает 0,35%. После обработки при анализе площадки  $200 \times 300$  мкм суммарная концентрация примесей других элементов достигает 26% . При этом концентрация Pb по массе достигла 10%, т.е. 1,59 атомных %.

Надежно зафиксировано необычное и неравномерное изменение химического состава сплава АК-12. Однако не удается объяснить причины таких изменений состава внутри твердого тела только на основе известных представлений о процессе литья или удара. По-видимому, для объяснения этой аномалии следует привлечь представления о динамиче-

ском массопереносе и синтезе новых химических элементов при сверхглубоком проникании [10]. Именно неравномерность химического состава по объему обработанного сплава объясняет специфический характер структуры этого нового композиционного материала, выявляемой при электрохимическом воздействии. На рисунке 4 показаны результаты масс спектрометрического анализа алюминиевых образцов до и после обработки ступками свинцовых частиц.

*Рисунок 4 - Результаты масс спектрометрического анализа АК-12 до и после обработки СГП ступком свинцовых частиц: а- исходный сплав, б – сплав после обработки.*

Типичным результатом СГП является синтез в обрабатываемом материале группы радиоактивных изотопов.



Появление после СГП локальных зон легированных цинком: 64,66,68 (в исходных материалах цинк отсутствовал) позволяет объяснить повышенную коррозионную стойкость синтезируемого материала.

**Заключение.** Динамическая прошивка поликристаллического алюминиевого сплава

позволяет за доли секунды сформировать композиционный материал. На основе полученных экспериментальных материалов можно сделать следующие основные выводы:

- Формирование композиционного материала происходит за счет локального легирования канальных зон и создания т.н. «зон влияния».
- Изменение физико-химических свойств волоконного армирующего материала происходит за счет наномодификации материала канальных зон: дробления элементов структуры, синтеза дополнительных легирующих элементов и создания высоколегированного метастабильного состава в канальных зонах, например увеличения концентрации легирующих элементов от 0,35масс % до 26масс %.
- В результате СГП обработки исходного сплава АК12 карбидом кремния и свинца получено два вида композиционного материала с качественно отличным уровнем коррозионной стойкости.

## Литература

1. С.М. Ушеренко – Минск : НИИ ИП с ОП, 1998. – 210с.
2. А.А.Андрушевич, С.М.Ушеренко, А.С.Калиниченко, А.И.Белоус // Материалы 1 Белорусского космического конгресса. - Минск, ОИПИ НАНБ, 2003, с.41-44.
3. Ю.И. Мещеряков, С.А. Атрошенко, В.Б. Васильков и А.И. Чернышенко. - Ленинград, 1990. – 45 с. (Препринт / Ленинградский филиал института машиноведения им. А.А.Благодрава; № 51).
4. U. A. Glasmacher et al., Physical Review Letters, 96, 195701 (17 May 2006).
5. Sergey Usherenko, Oleg Figovsky // Multifunctional Materials and Structures, 2008 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland, Proceeding., International Conference on Multifunctional Materials and Structures, July 28-31, 2008, Hong Kong, P.R. China, p.p. 395-402.
6. В.И.Зельдович., Н.И.Фролова, И.В.Хомская, А.Э.Хейфец, С.М. Ушеренко, О.А.Дыбов // Физика металлов и металловедение, 2001, Т. 91, № 6. – С. 72-79
7. Е.И.Марукович, Ю.С.Ушеренко, А.А. Андрушевич // Высокоэнергетическая обработка материалов. Сб. научных статей Национального горного университета / РИК НГУ; под ред. В.В. Соболева. – Днепропетровск, 2009. – С.113 – 126.
8. С.М.Ушеренко, Е.И.Марукович, Ю.С. Ушеренко, А.И. Белоус, А.И.Петлицкий // ИФЖ. – 2011. – Т.84, №5. – С.1095-1099.
9. O. Figovsky, S. Usherenko, Y. Usherenko // Scientific Israel – technological advantages. – 2007. – Vol.9. - №1-2. – P.28 – 32.
10. С.М. Ушеренко, Ю.С.Ушеренко, Е.И. Марукович // Перспективные технологии : коллективная монография/ А.В. Алифанов [и др.] ; под ред.В.В. Клубовича. – Витебск, 2011. – Гл. 19 – С. 442 – 481.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ ДНА, C<sub>60</sub>, ПЛАТИНОИД

*В.П. Исаков<sup>1,3</sup>, В.Г. Исакова<sup>2</sup>, А.И. Лямкин<sup>1,3</sup>, А.А. Драница<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский Федеральный Университет, ИИФиРЭ, г.Красноярск, ул.Киренского 26 «б»

<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

<sup>3</sup>Отдел молекулярной электроники КНЦ СО РАН

*e-mail:isakov42@bk.ru*

Исключительные перспективы применения в науке, технике и промышленности открывают углеродные наночастицы: наноалмазы, фуллерены, нанотрубки и материалы на их основе. Применение таких наноматериалов основано на отличии их свойств от свойств материалов в моно, поликристаллическом и аморфном состоянии. Наночастицы образуются в термодинамически неравновесных процессах, к которым относятся динамические воздействия (ударно-волновые и детонационные).

Во многих технологических приемах используются катализаторы, которые существенно ускоряют технологические процессы. В последнее время все более пристальное внимание уделяется наноуглеродным каталитическим носителям.

Преимущества использования углерода в качестве каталитического носителя перечислены в работе Radovic с соавторами [1]. Комбинации металлов, нанесенных на углерод, могут быть использованы в реакциях от восстановления органических соединений до получения аммиака. В реакциях окисления, особенно в жидкофазном окислении спиртов до альдегидов, кетонов или карбоновых кислот, каталитические переходные металлы, такие как Pt, Pd, Ru, Ir по отдельности, в смесях, сплавах, или улучшенные добавлением отдельных элементов (например, висмута), нанесенные на углерод, демонстрируют увеличенную активность и селективность.

Существует широкое разнообразие других применений, включая экологические области использования, для удаления, восстановления SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> и других загрязняющих веществ, содержащих кислые газы.

Практически все платиновые металлы используются в нанесенных катализаторах, однако наиболее используемыми являются платина и палладий.

Имеется большое число физических и химических методов нанесения платины и платиновых металлов на носитель, основными из которых являются низкотемпературный химический синтез, механохимический синтез, золь-гель метод, метод пропитки, жидкофазный синтез, метод магнетронного распыления. Однако катализаторы с дорогостоящим платиновым металлом для практического использования предпочитают готовить нанесением растворимого предшественника на заранее сформированный носитель.

Традиционные методы нанесения платиновых металлов на углеродную основу включают в себя химические способы восстановления металличе-

ских частиц из растворов солей или кислот соответствующего металла. Один из наиболее распространенных вариантов - заполнение пористого носителя раствором кислоты или соли, содержащей платиноид (например, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>), с последующим выпариванием раствора и восстановлением осадка.

Важной фундаментальной задачей, решение которой открывает возможность управления структурой металлов, нанесенных на углеродные носители и, как следствие, их свойствами, является исследование зависимости размеров металлических наночастиц, морфологии и функциональных свойств металл-углеродных нанокомпозитов от условий их получения. С другой стороны, изучение влияния состава углеродного носителя на свойства металла также является важной задачей.

Так как термическое поведение детонационных наноалмазов (ДНА) и фуллеренов в смесях с ацетилацетонатами металлов имеет много общего, а использование фуллеренов в качестве носителя каталитически активных наночастиц также представляет актуальную задачу, то в настоящей работе мы исследовали продукты, образующиеся в термических реакциях фуллерена C<sub>60</sub> с ацетилацетонатами металлов. Взаимодействие ДНА с ацетилацетонатами металлов изучалось нами ранее [2].

Как и в случае с ДНА фуллерены катализируют экзотермический термораспад ацетилацетонатов металлов. Нагревание твердофазных смесей фуллеренов с ацетилацетонатами металлов на открытом воздухе до температур, превышающих температуру собственно термораспада ацетилацетонатов металлов (~ 350°C), приводит к полному выгоранию фуллеренов. Свободные фуллерены в тех же условиях не претерпевают изменений, а ацетилацетонаты металлов в отсутствие фуллеренов сублимируются при ~ 180°C с незначительным разложением. Однако, если смесь фуллерена C<sub>60</sub> с ацетилацетонатом металла нагревать до самовозгорания и затем, охлаждая систему, поддерживать температуру не выше 250°C, то газификации фуллеренов не происходит, металлодержащие или металлические наночастицы осаждаются на поверхность фуллерита.

Так же, как в продуктах горения в системах ДНА с ацетилацетонатами платины и иридия, рентгенофазный анализ (РФА) продуктов горения C<sub>60</sub> + Pt(acac)<sub>2</sub> и C<sub>60</sub> + Ir(acac)<sub>3</sub> (рис. 1 а,б, соответственно) показали, что металлоорганические комплексы при распаде выделяют металлические час-

тицы Pt и Ir. В спектрах присутствуют фазы металлической платины (39.80, 46.28, 67.52, 81.87, 85.80 ° 2Θ) и иридия (40.8, 47.4, 69.3, 83.5, 88.2 ° 2Θ). В области 8-25° 2Θ наблюдаются рефлексы от решетки фуллеренов.

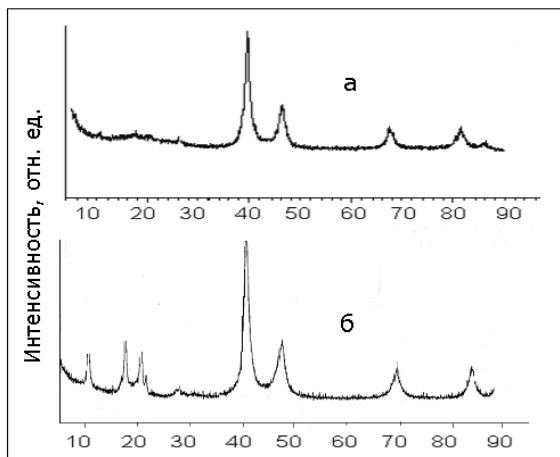


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов горения: а -  $C_{60} + Pt(acac)_2$ , б-  $C_{60} + Ir(acac)_3$

Металлы в композитах находятся в мелкодисперсном состоянии, что приводит к уширению рефлексов от решеток платины и иридия. Средний размер частиц Pt, Ir рассчитанный из полуширины пика рентгеновского спектра по формуле Шерера: составляет ~10 nm.

Аналогично процессу в системе АШ + М(асас)<sub>n</sub>, при нагревании смеси фуллеренсодержащей сажи (ФС) с ацетилацетонатом металла происходит самовозгорание смеси. ФС является первичным

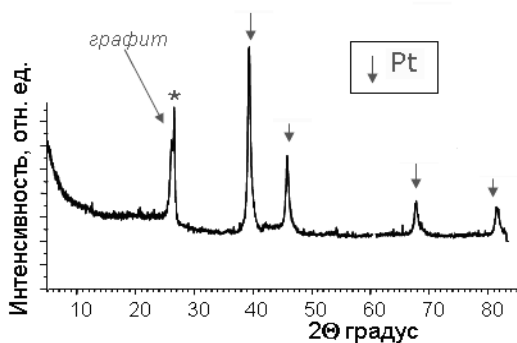


Рисунок 2 - Дифрактограмма продукта горения смеси  $ФС + Pt(acac)_2$

продуктом синтеза фуллеренов, содержащим более 90% примеси «нефуллереновой» сажи. В процессе горения сжигается основная масса «нефуллереновой» сажи.

По результатам РФА (рисунок 2) конденсированным продуктом процесса горения смеси  $ФС + Pt(acac)_2$  является порошковый композит из металлических частиц платины на углеродном носителе: фуллерит + графитизированный углерод.

Данные дифференциально-термического анализа (рисунок 3) показывают значительные различия в термическом поведении свободного  $Fe(acac)_3$  и в его смеси с  $C_{60}$ .

Кривые ДТА нагревания образца  $Fe(acac)_3$  (в отсутствие фуллерена) имеют типичный для ацетилацетонатов 3d - переходных металлов вид (рисунок 3а). Кривая термогравиметрии (ТГ) в интервале температур 190-350°C связана с процессами сублимации и испарения летучего  $Fe(acac)_3$  из тигля, а в области более высоких температур (выше 350°C) соответствует экзотермическому процессу пиролиза остатка образца. Конечным продуктом процесса является красно-бурый оксид железа  $Fe_2O_3$

Другая картина, когда имеем смесь комплекса железа с фуллереном. Потеря массы реакционной смеси  $C_{60} + Fe(acac)_3$  начинается при температуре более чем на 30 градусов ниже, чем это было для свободного  $Fe(acac)_3$ , поэтому она вряд ли связана с его сублимацией (рисунок 3б). Рассчитанная потеря массы при температуре эндозффекта при 230°C соответствует массе радикала ацетилацетона, выделяющегося, по - видимому, в результате катализируемого фуллеренами гомолитического разрыва связи ацетилацетонатного лиганда с ионом  $Fe^{3+}$  и, соответственно, восстановления его до  $Fe^{2+}$ .

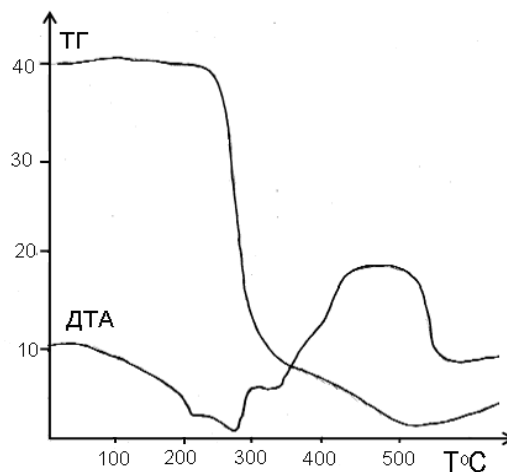


Рисунок 3а - Данные дифференциально-термического анализа. Термические кривые  $FeA_3$  (навеска 40 мг)

В продуктах термической реакции смеси  $C_{60} + Fe(acac)_3$  при нагревании ее до температуры 350-360°C, соответствующей началу термораспада последнего, мы по данным РФА (рисунок 4) установили присутствие только одного окисла железа – магнетита ( $Fe_3O_4$ ). Наблюдаемые рефлексы от магнетита уширены по сравнению с поликристаллическим магнетитом, что свидетельствует о высокой дисперсности полученных магнитных частиц.



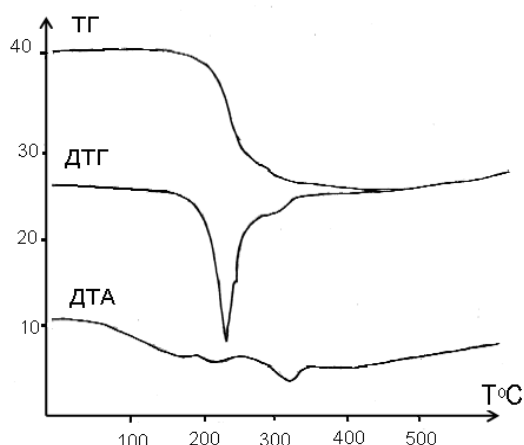


Рисунок 3б - Данные дифференциально-термического анализа. Термические кривые смеси  $FeA_3/C_{60}$  (1:1) (навеска 40 мг)

Термическое превращение смеси  $Fe(acac)_3/C_{60}$  можно представить следующей схемой:  
 $Fe(acac)_3/C_{60} \rightarrow Fe(acac)_2/C_{60} + (A) \xrightarrow{T \sim 230^\circ C} Fe_3O_4/C_{60} + CO_2, H_2O \xrightarrow{O_2, T \sim 350^\circ C}$

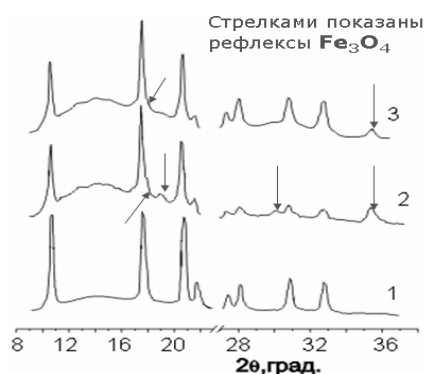


Рисунок 4 - Дифрактограммы: 1 - фуллерита  $C_{60}$ , 2,3 - продуктов горения смеси  $Fe(acac)_3/C_{60}$

#### ЭМР-анализ продуктов горения ДНА и $C_{60}$ с ацетилацетонатами металлов

Уникальные свойства наночастиц зависят от их размеров, которые должны быть меньше критических длин, характеризующих различные физические явления. В металлических частицах такой величины является длина свободного пробега электрона. При уменьшении размера частиц изменяется электронная структура вещества. Электронный магнитный резонанс (ЭМР), позволяющий проследить этот процесс, является одним из наиболее информативных методов для исследования объектов, содержащих металлические наночастицы [3, 4].

ЭМР спектры продуктов горения ДНА с аце-

тилацетонатами платиноидов Pt, Pd представлены на рисунках 5,6. Асимметрия линии металла характерна для металлических частиц и связана с примесью дисперсии магнитной восприимчивости, которая обеспечивается электронами проводимости – форма линии Дайсона [5]. При комнатной температуре g-факторы наблюдаемых линий равны 2,19; 2,1; 2,123; 2,1 для Pt, Ir, Pd, Cu, соответственно. Ширина линии порядка 100 мТ. Аналогичный спектр наблюдался для частиц Pt и Ir в продуктах горения ацетилацетонатов платины и иридия с фуллереном (рисунок 7). В спектрах ЭМР систем с  $C_{60}$  наблюдаются линии  $g=2,5$ ;  $\Delta H=160$ мТ (для Ir) и  $g=2,16$ ;  $\Delta H=112$ мТ (для Pt) при 293К (для Pt  $g \approx 2,3$ ;  $\Delta H \approx 130$ мТ при 77К).

Для частиц палладия в нанопористом углероде также наблюдались подобные спектры с тем же g-фактором и шириной [6].

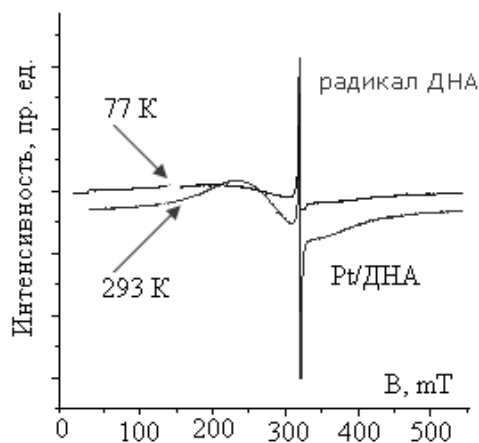


Рисунок 5- ЭМР-спектров продуктов горения  $Pt(acac)_n / ДНА$

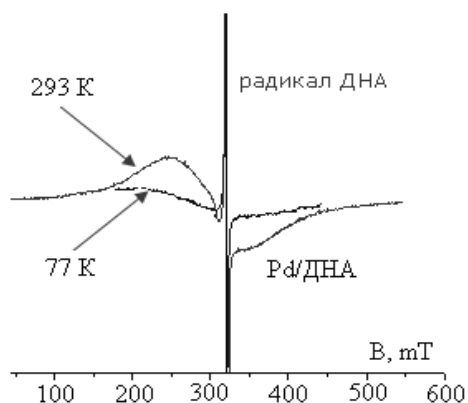


Рисунок 6. ЭМР-спектр продуктов горения  $Pd(acac)_n / ДНА$

Снижение температуры наблюдения резонанса приводит к уширению линий резонанса металлов и

уменьшению интенсивности. Резонансное поле уменьшается (g-фактор увеличивается). Такое поведение ЭМР, по свидетельству полученных к настоящему времени экспериментальных данных [7-9], свойственно магнитным наночастицам в суперпарамагнитном состоянии

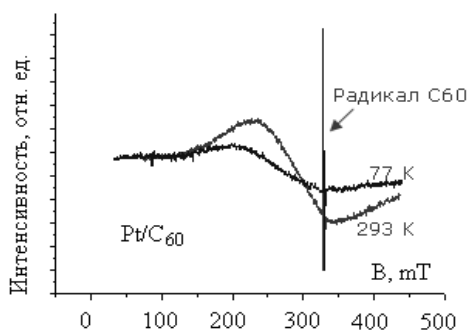


Рисунок 7 - ЭМР- спектр продуктов горения  $Pt(acac)_2 + C_{60}$

Pt-металлы в массивном состоянии не обладают атомной магнитной структурой и во всей области температур являются парамагнетиками [10]. Суперпарамагнитное поведение частиц свидетельствует о появлении в них магнитного порядка, несвойственного массивному веществу. Такое поведение характерно для суперпара-магнитных частиц, размером в области 10 нм, в которых магнитный момент частицы является следствием обменной связи между атомами и подвержен термофлуктуациям, подобно парамагнитным атомным магнитным моментам, не связанным между собой.

ЭПР радикалов ДНА и  $C_{60}$  в материалах, синтезированных на основе реакций горения  $M(acac)_n + C_{60}$  и  $M(acac)_n + ДНА$  также имеют асимметрию, которая говорит о связанном состоянии  $C_{60}$  и ДНА вследствие координации металла на их поверхности. Наиболее значительная асимметрия линий ЭПР радикала  $C_{60}$  наблюдалась в продуктах горения  $M(acac)_n + C_{60}$ ,  $M = Ir, Pt, Pd$  с высоким содержанием металла в исходной смеси (при соотношении масс  $M/C_{60} = 1:1$ ), рис. 8. Для Ir-содержащего образца резонансная линия имеет форму Дайсона, характерную для электронов находящихся в зоне проводимости металла, что можно связать с образованием металлического покрытия на фуллереновых зернах.

В ЭПР спектрах ДНА и продуктов, образующихся в процессах горения ДНА с  $M(acac)_n$  присутствует линия с g-фактором (2.0027), соответствующая радикалу ДНА. Ее уширение по сравнению с линией в исходном ДНА также говорит об определенной связи частиц металла с поверхностью частиц ДНА.

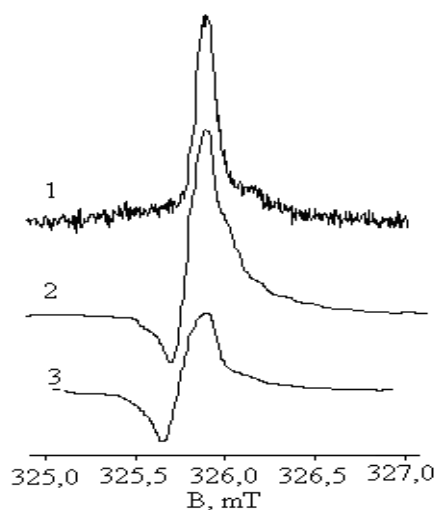


Рисунок 8 - ЭПР радикала  $C_{60}$  в продуктах горения смеси  $M(acac)_n + C_{60}$  ( $M/C_{60} = 1/1$ ).  $M$ : 1- Ir, 2 - Pt, 3- Pd

Физико-химические исследования полученных веществ проводились методами ИК-спектроскопии на спектрометре Specord IR-75 в таблетках KBr, РФА на установках магнитного резонанса и Дрон-2. Для проведения резонансных измерений продуктов горения ДНА и  $C_{60}$  с ацетилацетонатами металлов использованы ЭПР-спектрометры: X-диапазона ST/X-2544 (при температурах (293К-77К). Вещества характеризовались шириной линии резонанса и ее положением (эффективный g-фактор). Магнитные свойства анализировались из данных магнитного резонанса в температурном диапазоне: 77 - 500К.

### Выводы

Анализ полученных данных позволяет считать, что углеродные наночастицы катализируют термораспад ацетилацетонатов металлов и сжигание органической части металлоорганического комплекса. Продуктами реакций горения смеси  $C_{60}$  с ацетилацетонатами тяжелых платиновых металлов (Pt, Ir, Rh) являются порошковые композиты  $C_{60}$  с металлическими наноразмерными частицами платиноидов. При термораспаде ацетилацетоната палладия, катализируемого  $C_{60}$ , образуется порошковый композит наноразмерных частиц  $Pd^0/Pd^{n+}$  с  $C_{60}$ . Продуктами горения 3d-металлов в смесях с  $C_{60}$  являются порошковые композиты фуллерита либо оксида металла, либо смеси оксида и металлических частиц.

Особенностью таких материалов является то, что магнитные частицы находятся в магнетонейтральной, но химически активной матрице.

Размером частиц можно управлять.

Разработаны методы одностадийного нанесения на частицы  $C_{60}$  металлических частиц платиноидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Г.К. 14.740.11.1073.

### Литература

1. L.R. Radovic, F. Rodrigues-Reinoso, in: P.A.Thrower (Ed.). Chemistry and Physics of Carbon, Vol.25, Marcel Dekker, New York, 1997, p.243-358.
2. Исакова В.Г., Исаков В.П. Термоокисление продуктов детонации взрывчатых веществ, инициируемое ацетилацетонатами металлов // ФТТ. 2004. -Т. 46.- № 4. -С. 607-609.
3. Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Изд-во «Техносфера», М. 2005.
- 4 С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии 74, 539 (2005).
5. Dyson F.D. Phys.Rev. 98, 349, (1955)
6. Б.Д. Шанина, А.М. Данишевский, А.И. Вейнгер, Д.А. Курдюков, С.К. Гордеев. ФТТ 51, вып.3. - 2009. - С.596-603
7. R. Berger, J.-C. Bissey, J. Kliava Et al. //JMMM. -2001, V.234, P. 535
8. B.V. Reddy, S.N.Khanna.//Phys.Rev. Let.1993,- V.70. P.3323.
9. Yu.A. Koksharov, S.P.Gubin, I.D Kosobudsky, G.Yu. Yurkov Et al. Phys.Rev.// 2001, B.63, P.12407
10. С.В. Вонсовский. Магнетизм. Изд-во «Наука», М. 1971.

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УДАРНО-ВОЛНОВОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ

С.А. Ворожцов<sup>1</sup>, С.Н. Кульков<sup>1</sup>, В.Ф. Комаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический 2/4

<sup>2</sup>Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН 659322, г.Бийск, ул. Социалистическая, 1  
e-mail: vorn1985@gmail.com

Создание новых материалов, необходимых для современной техники, привело к интенсивному развитию методов импульсной обработки порошковых материалов, позволяющих существенно развить новые технологии получения материалов с заданными физико-механическими свойствами.

Известно, что на свойства материала принципиальное влияние оказывает его внутренне строение – дефектность, размер структурных элементов, наличие упрочняющих элементов и др. Сформировать необходимую структуру при традиционных схемах получения материалов удается не всегда. В частности, при обычных процессах, используемых в порошковой металлургии, происходит рост зерна, отжиг дефектов, что требует дополнительной механической обработки материалов. В связи с этим особое внимание обращает на себя метод динамического ударно-волнового (УВ) компактирования порошковых материалов [1]. Такой метод позволяет получать практически плотный компакт (материал с плотностью близкой к теоретической) с одновременным введением в формуемую смесь необходимого количества упрочняющих фаз.

Применение подобных технологий особо важно для получения алюминиевых композиционных материалов когда при компактировании алюминиевых порошков можно изменять вид и количество вводимого упрочнителя, например, наночастиц оксида алюминия, высокомодульных углеродных частиц в виде детонационных алмазов и др.

Цель работы – синтез методом ударно-волнового компактирования, анализ структуры, фазового состава и механических свойств наноконкомпозитов, состоящих из алюминиевого порошка с наночастицами оксида алюминия и детонационных алмазов.

### Материалы и методика экспериментов

В качестве материалов для исследований в работе использованы нанопорошки алюминия (получен методом электрического взрыва проводника) [2], углерода (в виде детонационных алмазов) [3] и плазмохимического оксида алюминия [4], а также полученные на их основе композиционные материалы. Количество плазмохимического порошка оксида алюминия и углерода (в виде детонационных алмазов) в смеси с алюминием составляло 10 вес. %.

В картонный стакан  $\varnothing=40$  мм насыпался слой ВВ, уплотненного до  $\rho=1,25$  г/см<sup>3</sup> толщиной 30 мм (подушка). На нее с помощью центрирующего картонного кольца устанавливалась медная ампула с порошковой смесью необходимого состава. Промежуток заполнялся также уплотненным ВВ. Медная ампула окончательно центрировалась вторым кольцом, затем на высоту 50 мм над ней помещалось уп-

лотненное ВВ. В центре этого слоя на глубину 20 мм вставлялся стандартный электродетонатор. Общая масса ВВ составляла 300 грамм. Сборка помещалась во взрывную камеру на металлическую подставку, детонатор подключался к электросети иницирования, камера закрывалась, и производился подрыв. В качестве ВВ применено стандартное промышленное взрывчатое вещество «Угленит Э-6», уплотненное до  $\rho=1,25$  г/см<sup>3</sup>, имеющее тротильный эквивалент 0,453, фугасность 130 см<sup>3</sup> и скорость детонации  $D=2100...2500$  м/с (характеристики по техническим условиям на ВВ). Расчетное давление в детонационной волне составило  $P=13...15$  кбар.

Исследование фазового состава и структурных параметров исходных порошков и полученных на их основе материалов осуществлялось на дифрактометре Дрон 3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$  – излучения. Съемка проводилась по точкам с шагом  $0.02-0.1^\circ$  в интервале  $20^\circ < 2\theta < 120^\circ$ . Идентификацию фаз проводили, сопоставляя пики рентгенограммы с картотечкой ASTM. Определение размеров кристаллитов по рентгеновским пикам проводился по уширению наиболее интенсивного отражения на малых углах дифракции, а расчет величины микродисторсии кристаллической решетки ( $\epsilon$ ) по уширению рефлекса на дальних углах дифракции.

Структура композиционных материалов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515.

Измерение твердости композитов проводилось на твердомере «Супервиккерс» с нагрузкой 1000 г, а испытания на сжатие - на универсальной испытательной машине Instron 1185.

### Результаты и обсуждение

По данным рентгеноструктурного анализа в порошке алюминия средний размер кристаллитов составил 90 нм, величина микродисторсии кристаллической решетки составила  $10^{-3}$ . Рентгенофазовый анализ показал, что порошок углерода состоит из рентгено-аморфной фазы в количестве около 40 % и фазы алмаза. Средний размер кристаллитов в нанопорошке углерода составил 4 нм, величина микродисторсии кристаллической решетки  $17 \cdot 10^{-3}$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа размер кристаллитов в порошке оксида алюминия около 30 нм. Величина микродисторсии кристаллической решетки составила  $5 \cdot 10^{-3}$ .

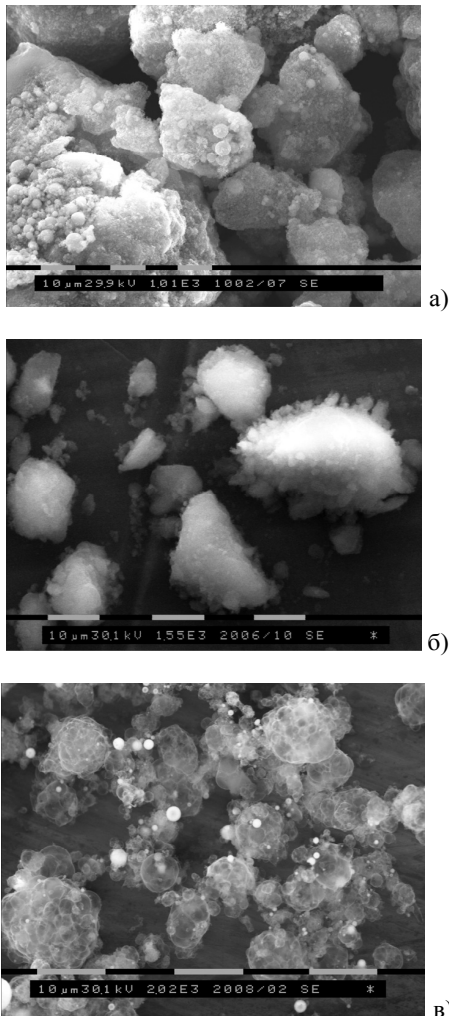


Рисунок 1 - РЭМ изображение порошков: а) алюминий, б) углерод (в виде детонационных алмазов), в) плазмохимический оксид алюминия

На рис. 1а представлено РЭМ изображение порошка алюминия. Порошок состоит из рыхлых агломератов, не имеющих регулярной формы. Средний размер агломератов в порошке алюминия составил 14 мкм, а частиц в них - 0.7 мкм. На рис. 2б видно, что помимо частиц мелкой фракции, порошок углерода содержит и небольшое число крупных агломератов, при этом их средний размер составил 11 мкм. На рис. 1в представлено РЭМ изображение порошка оксида алюминия. Видно, что порошок имеет неоднородное морфологическое строение и состоит из агломератов пенообразной формы с гладкой поверхностью, размер которых варьируется от десятков нанометров до десятков микрометров. Наблюдаются отдельные частицы сферической формы, видны фрагменты, как пустотелые, так и заполненные, при этом толщина стенок полых фрагментов не превышает 10 нм.

На рис. 2 представлено распределение зерен по размерам в композите, полученном ударно-волновой обработкой порошка алюминия. Из распределения зерен по размерам видно, что средний

размер зерна в композите составил 9.8 мкм. Однако, исследования протравленной поверхности материала показали, что она представлена как крупными зернами, размер которых достигает 70 мкм, так и мелкими зернами с размерами порядка 1 мкм и менее. Энерго-дисперсионный микроанализ, проведенный интегрально по всей поверхности композита в растровом электронном микроскопе показал, что помимо алюминия в материале присутствует кислород в количестве 15 ат.%. По-видимому, кислород в материале содержится вследствие того, что при синтезе разрушается окисная пленка, окружающая частицы алюминия.

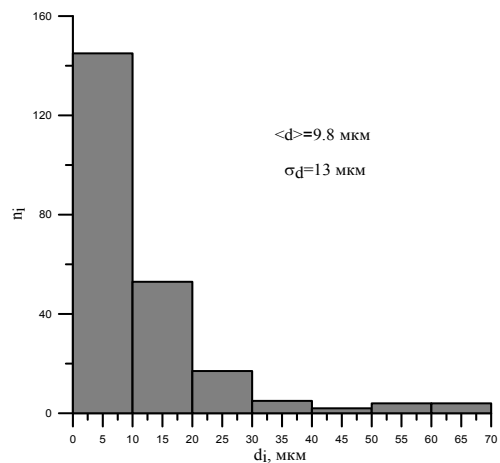


Рисунок 2 - Распределение зерен по размерам в композите, полученном ударно-волновой обработкой порошка алюминия

На рис. 3 представлено распределение зерен по размерам в композите, полученном ударно-волновой обработкой порошковой смеси Al-C. Расчет среднего размера зерна показал, что он составил 11.4 мкм. Металлографические исследования композита Al-C показали, что поверхность представлена зернами и темными частицами, средний размер которых 12 мкм.

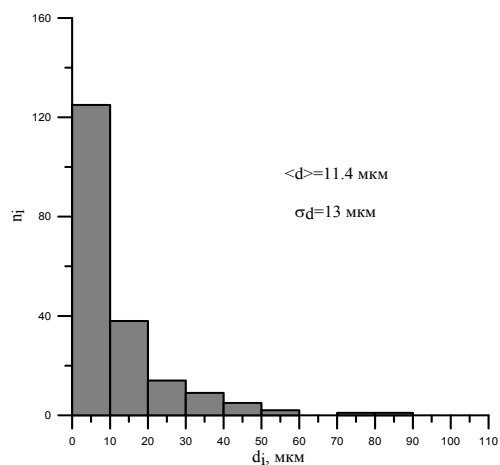


Рисунок 3 - Распределение зерен по размерам в композите Al-C, полученном ударно-волновой обработкой

Размер темных частиц на поверхности соизмерим со средним размером агломератов в порошке углерода. С помощью энерго-дисперсионного микроанализа, проведенного на растровом электронном микроскопе установлено, что данные частицы представлены углеродом в количестве 99 ат.%, при этом микроанализ, проведенный интегрально по всей поверхности композита показал, что помимо алюминия в материале присутствует кислород (13 ат.%) и углерод в количестве 12 ат.%.  
 На рис. 4 представлено распределение зерен по размерам в композите Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расчет среднего размера зерна показал, что он составил 3.8 мкм. РЭМ исследования показали, что на поверхности композита имеются сферические частицы оксида алюминия, размер которых 1-5 мкм и зерна с четкими гранями.

Энерго-дисперсионный микроанализ, проведенный интегрально по всей поверхности композита показал, что количество кислорода в материале 25 ат.%. Такое высокое содержание кислорода в материале может быть вызвано не только окисной пленкой, окружающей частицы в алюминиевом порошке, но и наличием плазмохимического оксида алюминия в формуемой смеси.

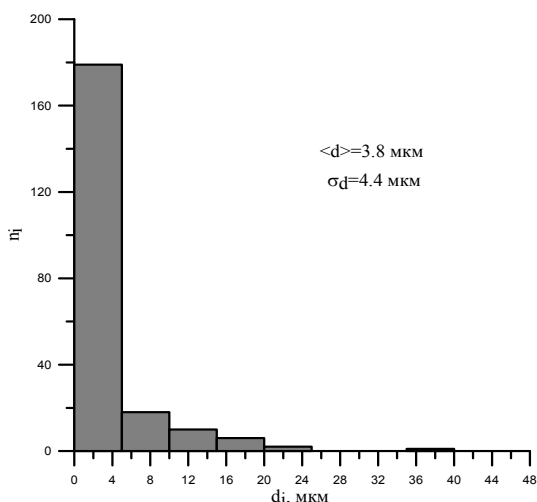


Рисунок 4 - Распределение зерен по размерам в композите Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученном ударно-волновой обработкой

Таким образом, металлографические исследования показали, что ударно-волновая обработка смесей из изученных порошков позволяет получить практически беспористое состояние, при этом размер зерен полученных компактов составляет от 4 до 20 мкм в зависимости от вида смеси, что значительно выше размеров структурных элементов в порошке алюминия. Это, по-видимому, является следствием динамической рекристаллизации, произошедшей при ударно-волновом компактировании. При этом, если в компактах из алюминиевого порошка размер зерна составляет 20±10 мкм и есть достаточное количество зерен с размерами около 70 мкм, то введение упрочняющих частиц существенно его умень-

шает – до 11 мкм в смесях с углеродом и до 4 мкм в смесях с оксидом алюминия.

На рис. 5 представлены рентгеновские данные, полученные от образцов после ударно-волновой обработки алюминиевого порошка и смесей алюминия с углеродом и плазмохимическим оксидом алюминия. Полученные данные свидетельствуют о том, что в образцах с добавлением углерода и оксида алюминия сформировано двухфазное состояние алюминия с заметно отличающимися параметрами структуры.

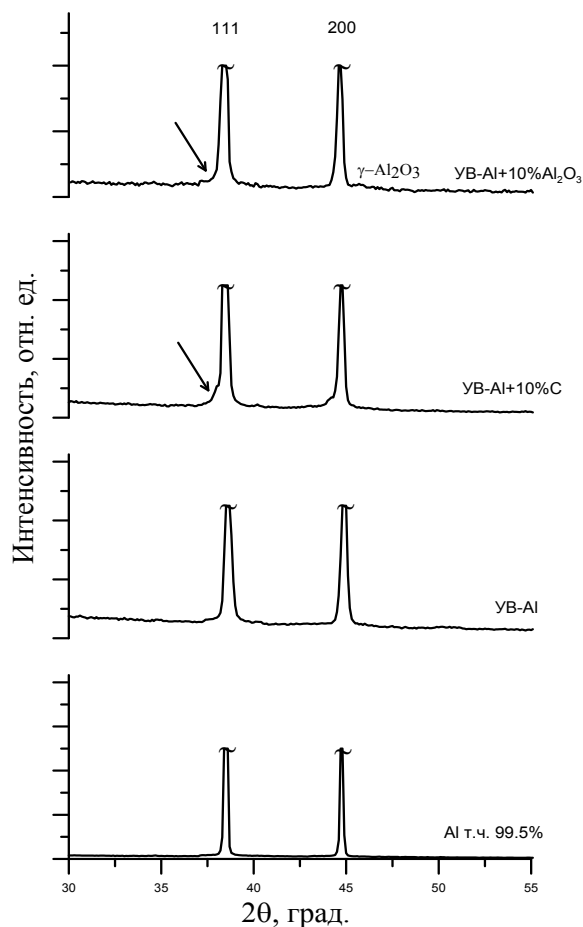


Рисунок 5 – Фрагменты рентгенограмм образцов: алюминий технической чистоты и композиты, полученные ударно-волновым компактированием

На рисунке это состояние обозначено стрелкой – появилось слабое отражение рядом с основным, принадлежащим алюминию. Изученные параметры тонкой кристаллической структуры показали, что размеры кристаллитов основной фазы алюминия во всех случаях около 80±10 нм, это значение близко к размеру кристаллитов в порошке алюминия в исходном состоянии. По данным рентгеноструктурного анализа величина микродисторсии кристаллической решетки алюминия при введении оксида алюминия и углерода в формуемую смесь составила около 5.5\*10<sup>-3</sup>, а у композита без введения упрочняющих частиц 9.8\*10<sup>-3</sup>. Рентгенофазовый анализ

образцов композитов Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в кубической ( $\gamma$ ) модификации.

Размеры сформировавшейся нанофазы алюминия при ударно-волновой обработке смесей с детонационными алмазами около 13±5 нм, а при обработке с нанопорошком оксида алюминия 8±5 нм. При этом параметр решетки нанофазы увеличен на 0.5%, что свидетельствует о ее неравновесном состоянии. Такое увеличение параметра может быть обусловлено сжимающими напряжениями, действующими по радиусу скомпактированного цилиндра с порошковой смесью, оценки показали, что они равны 350 МПа.

Таблица - Микроструктурные параметры исследованных образцов и их механические характеристики

	Размер кристаллитов, нм	Твердость, HV, МПа	Предел текучести, МПа	Упругая деформация до $\sigma_t$
Al, технически чистый	155	190	10	0.0036
Al, после УВ-обработки	70	870 (35 после отжига)	-	-
Al-C после УВ-обработки	90 (13 после отжига)	1025 (190 после отжига)	400 (240 после отжига)	0.023 (0.014 после отжига)
Al+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> после УВ-обработки	70 (8 после отжига)	1360 (140 после отжига)	500 (225 после отжига)	0.0205 (0.0105 после отжига)

Наличие больших сжимающих напряжений должно сказаться на механических свойствах материалов, обработанных ударной волной. Действительно, измерения твердости показали практически десятикратное ее увеличение (по отношению к алюминию технической чистоты), причем максимальное для образцов, содержащих оксид алюминия. О том, что эти внутренние напряжения обусловлены ударно-волновой обработкой свидетельствуют данные по твердости и прочностным характеристикам после отжига спрессованных образцов, они приведены в таблице в скобках. Видно, что происходит существенная релаксация напряжений, однако она меньше в образцах с детонационными алмазами.

### Выводы

В работе методом ударно-волнового компактирования получены композиционные материалы на основе алюминия, содержащие наночастицы оксида алюминия и углерода (в виде детонационных алмазов).

Показано, что ударно-волновое компактирование смесей порошков Al, Al-C и Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в медных ампулах позволяет получать образцы с практически теоретической плотностью и существенно более высокими значениями механических характеристик – твердости, предела текучести. Это обусловлено переходом части объема материала в наноструктурное состояние с характерным размером структурных элементов 10 нм и сжимающими напряжениями порядка 350 МПа.

### Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с.
2. Лернер М.И., Шаманский В.В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности. // Журнал структурной химии. - 2004. - Т. 45. - С. 112 - 115.
3. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. // Сверхтвердые материалы. - 2002. - № 3. - С. 3-23.
4. Андриец С.П., Дедов Н.В., Кутявин Э.М. и др. Структура и свойства плазмохимических порошков оксида алюминия. // Известия вузов. Цветная металлургия. - №3. - 2008. - С. 64-70

## ПРОДУКТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПРИ НАГРЕВАНИИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА И АРГОНА

Д.А. Пивоваров

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, e-mail: genchem@mail.ru

Проблеме получения ультрадисперсных порошков металлов (УДП) посвящено множество работ. Одним из перспективных методов получения является термическое разложение солей органических кислот – оксалатов металлов, ввиду низкой себестоимости их получения; низкой температуры разложения, ограничивающей спеканиеполучаемых металлических частиц; простоты аппаратурного оформления используемого при синтезе оксалатов и их термическом разложении [1, 2].

Цель данной работы – изучение условий получения, состава и микроструктуры продуктов термического разложения оксалатов металлов.

В работе исследовались оксалаты d-элементов: Cu, Ni, Co. Получаемые из них термолизом металлы и их оксиды находят широкое применение в производстве селективных катализаторов, сверхтвердых сплавов, магнитных материалов и микроэлектронике [3].

### Методики исследования

Исходные оксалаты были синтезированы обменной реакцией между оксалатом аммония и сульфатом соответствующего металла, оксалаты которого малорастворимы в воде и выпадают в осадок, который затем промывался и высушивался.

Термическое разложение полученных оксалатов металлов проводили в различной среде (воздух, аргон) от которой зависит микроструктура и состав получаемого продукта, а также содержание примеси – оксида.

Термический анализ процесса разложения оксалатов металлов в условиях линейного нагрева проводили с помощью термоанализатора SDT Q 600 (Научно-аналитический центр ТПУ) путем нагревания образцов до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. По данным ДТА (дифференциальный термический анализ) и ТГА (термогравиметрический анализ) зависимостей, рассчитывали параметры химической активности исходных оксалатов: температуру начала разложения ( $T_{н.р.}$ , °С), степень превращения ( $\alpha$ , %), максимальную скорость разложения ( $V_{max}$ , мас. % /с) и удельный тепловой эффект ( $\Delta H/\Delta t$ , кДж/моль). Эти параметры являются удобным тестом для входного контроля сырья в производстве порошков металлов при термолизе оксалатов и исходными данными для осуществления процесса синтеза порошков металлов и их оксидов. Технологические процессы переработки порошков металлов коррелируют с параметрами их активности [4].

Микроструктуру полученных порошков изучали с помощью электронного микроскопа «Jeol-840», рентгенофазовый анализ выполняли с использованием дифрактометра «Дифрей-401», идентификацию фаз осуществляли с использованием банка данных ASTM [4, 5].

### Результаты экспериментов

По данным микроскопии, продукт разложения оксалата имеет несколько увеличенные размеры (1-3 мкм) в сравнении с исходным оксалатом. На рис. 1 представлен оксалат никеля и продукты его разложения в разных средах.

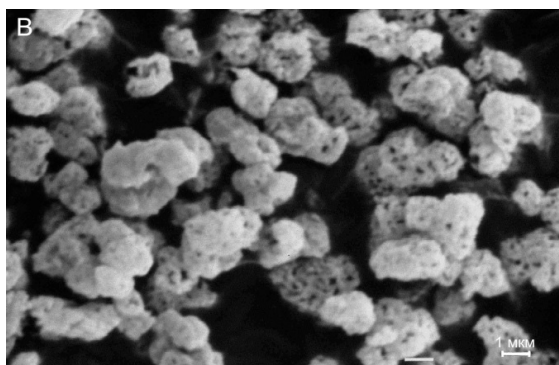
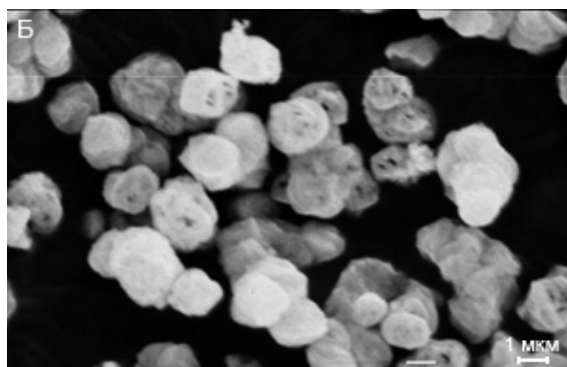
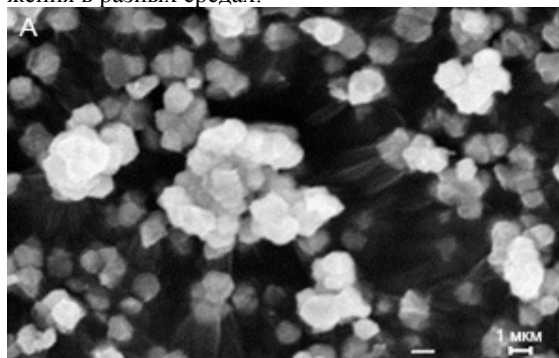


Рисунок 1- Микрофотографии исходного оксалата никеля (А), продукта реакции, полученного в атмосфере воздуха (Б) и полученного в среде аргона (В)

Продукты разложения представлены агломератами частиц размером до 3 мкм, которые состоят из мелких частиц размером 100-500 нм, частицы ме-



талла полученные в токе аргона имеют открытые поры с размерами 50-100 нм.

По данным термоанализа рассчитаны параметры химической активности, которые сведены в таблицу.

Таблица - Параметры химической активности оксалатов

№ п/п	Образец	Температура разложения, °С	Уменьшение массы, %	Степень превращения, %	Тепловой эффект, ΔH Дж/г
1	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	245-330	50,94	44,24	730,0
2	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	180-280	22,08	22,08	-441,6
		315-365	33,47	55,32	931,8
3	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60-100	2,54	2,54	-64,7
		105-160	3,14	5,68	-114,2
		165-250	13,53	19,21	-468,7
		275-320	29,30	48,51	1013,0
4	CuC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	220-280	9,4	9,4	-161,6
		280-305	49,2	58,6	125,1
5	NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50-150	3,9	3,9	-405,9
		200-260	19,9	23,8	-665,4
		295-370	45,5	69,3	-397,9
6	CoC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	150-200	18,1	18,1	-712,4
		290-390	45,8	63,9	-652,4

\* образцы под номерами 4-6 подвергались термическому разложению в токе аргона

При разложении оксалата меди в токе аргона на термограмме появляется эндоэффект с максимумом 276,6°С связанный с удалением воды с кристаллогидрата и выражен снижением массы на 9,4 %. При разложении же на воздухе вода с кристаллогидрата удаляется одновременно с термоллизом оксалата, что свидетельствует об ином механизме термоллиза в защитной среде аргона. На термограммах видно, что при разложении на воздухе температура эффектов на кривой ДТА понижается на 40-90°С, указывая на ускорение разложения оксалатов кислородом воздуха.

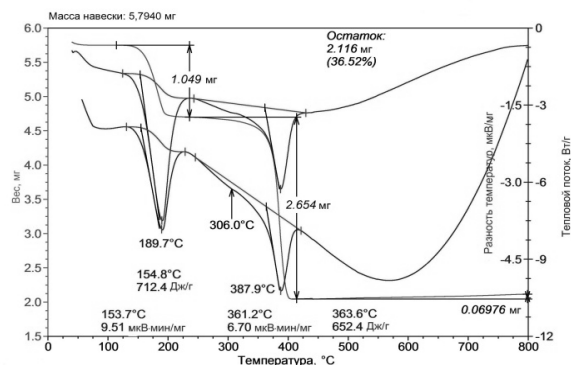
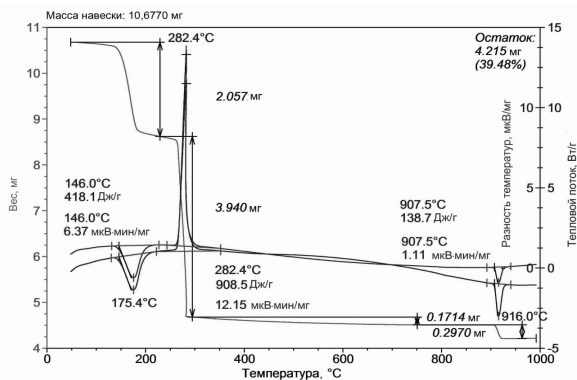


Рисунок 2 - Термограмма разложения оксалата кобальта на воздухе (сверху) и в токе аргона (снизу)

По данным рентгенофазового анализа продукты разложения при нагревании на воздухе, представлены оксидами с небольшой примесью металла (5-15 мас. %), продуктом разложения же в токе аргона является порошок металла с примесью оксида не превышающей 3-5 мас. %. По аналогичным механизмам протекает реакции разложение у оксалатов меди и никеля.

### Закключение

Термоллизом оксалатов возможно получать, как чистые порошки металлов, так и их оксиды. Продукт реакции зависит от условий и среды термического разложения, так в атмосфере воздуха при повышенной температуре основным продуктом термоллиза является порошок оксида металла, при термоллизе же в токе аргона продукт – ультрадисперсный порошок металла. При наличии защитной атмосферы, предотвращающей спекание и агрегацию частиц металла, возможно получать ультрадисперсные порошки металлов с размером частиц не превышающим 500 нм.

Получаемые термоллизом порошки металлов и их оксидов сохраняют микроструктуру и размеры близкие к характеристикам исходного оксалата.

### Литература

1. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. / Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат. – 1977. – 264с.
2. Malecka B., Malecki A., Drozd-Ciesla E. Some aspects of thermal decomposition of NiC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. //Thermochimica Acta. – 2007. – №466. – С. 57-62.
3. Гусев А.И. // Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – Изд. 2-е, исправленное и дополненное. М.: Наука-Физматлит. – 2007. – 416 с.
4. Ильин А.П., Коршунов А.В., Перевезенцева Д.О., Толбанова Л.О. Проблемы диагностики нанопорошков и наноматериалов. - Томск: Изд-во ТПУ. - 2010. - 249 с.
5. Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В. / Диагностика металлических порошков. – М.: Наука. – 1983. – 278 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

*В.В. Рыбальченко, Ю.Г. Трифонов, А.Ю. Омаров.*

Московский государственный индустриальный университет, 115280, г. Москва, ул. Автозаводская, д. 16, e-mail: asif.omarov@yandex.ru

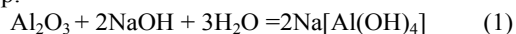
На сегодняшний день перспективным направлением нанотехнологий, позволяющим получать новые феноменальные механические, эксплуатационные и физические свойства давно уже используемых в промышленности материалов, является получение наноразмерных порошков. Нанометровые и субмикронные размеры структурных элементов, входящих в состав такого материала, обуславливают повышенную трещиностойкость, прочность и твердость керамики или композиционных материалов на её основе. Нанокерамика обладает рядом преимуществ перед металлическими материалами: она легче и в то же время обладает повышенной износостойкостью, жаропрочностью и не подвержена коррозии.

Исследования, проведенные нашим научным коллективом, подтвердили, что алюмооксидная керамика, традиционно ассоциирующаяся с хрупким материалом, приобретает высокую прочность и способна работать при ударном нагружении, если в качестве исходного материала для получения шихты использовать наноразмерный порошок оксида алюминия. [1, 2].

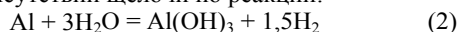
Наноструктурированные порошки гидроксида алюминия находят широкое применение в различных областях науки и промышленности [3]. Для получения таких порошков необходимо использовать дорогостоящее оборудование, целью которых заключается в измельчении исходного порошка оксида алюминия. Наряду с этим представляет интерес получения порошков оксида алюминия методом химического диспергирования.

На поверхности алюминия мгновенно образуется защитная оксидная пленка, если разрушить пленку, то алюминий становится химически активным, способным вытеснить водород при его взаимодействии с водой и выпадать в осадок гидроокись алюминия.

Одним из способов снятия оксидной пленки с поверхности алюминия является ее способность легко реагировать с растворами щелочей, например:



В результате алюминий без оксидной пленки на поверхности энергично взаимодействует с водой в присутствии щелочи по реакции:



В результате химической реакции в осадок выпадает гидроксид алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Для получения и изучения порошков гидроксида алюминия использовали технически чистый алюминий и силумин АК7 и диспергировали в щелочной среде. В результате химической реакции получили 2 вида порошковых проб: осадок гидроксида алюминия, полученный в результате взаимодействия технического алюминия с едким натром ( $\text{Al} + \text{NaOH}$ ) – проба 1;

осадок гидроксида алюминия, полученный при взаимодействии силумина с едким натром ( $\text{Al/Si} + \text{NaOH}$ ) – проба 2, а для сравнения использовали промышленно производимый гидроксид алюминия, полученный по методу Байера ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – ГОСТ 11841 – 76, классификация - чда, Донецкий завод хим. реактивов) – проба 3.

### Порошок на основе разложения технического алюминия

Результаты РФА [4] показывают, что основными кристаллическими фазами, составляющими порошковую пробу 1, являются – гиббсит ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и байерит ( $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) при значительном преобладании байерита (73%). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для байерита составляет 42 нм, для гиббсита – 80 нм. Условно можно полагать, что размер ОКР соответствует размеру кристаллического агрегата данной фазы.

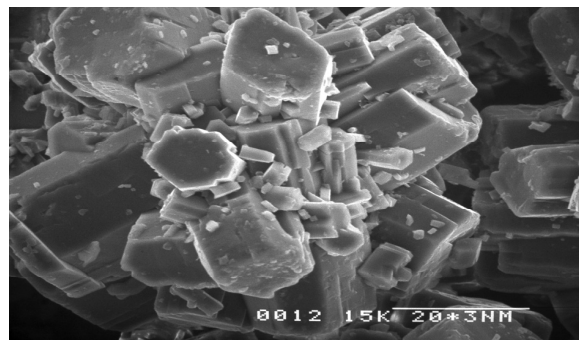


Рисунок 1 - Тонкая структура порошковой пробы № 1 полученной с помощью химического диспергирования алюминия

Петрографический анализ [5] показывает, что проба 1 ( $\text{Al} + \text{NaOH}$ ) состоит из основной кристаллической фазой байерит с показателем преломления ( $N_p$ ), равным 1,583, что совпадает с данными РФА. Частицы порошка агломерированы, агломераты характеризуются формой, близкой к сферической, и имеют «радиально-лучистое строение». По границам частиц байерита зафиксирована аморфная форма бемита (10 – 12% об) в виде дискретных субмикронных чешуек. Кроме того, зафиксировано наличие щелочи –  $\text{NaOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5% об) ( $N_p=1,475$ ) со структурой, близкой к аморфной. Ее присутствие в исследуемой пробе является, по-видимому, следствием недостаточно полной отмывки осадка.

### Порошок на основе разложения силумина АК7

РФА порошковой пробы 2 также представлен гиббситом и байеритом при значительно более высоком содержании гиббсита (87%). Размер ОКР обеих фаз составляет 28 нм. Следует отметить, что

дифракционный спектр гиббсита данной пробы совпадает со спектром, соответствующим природному минералу гиббситу. Спектр минерала содержит большее число линий, чем спектр синтезированного  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Повышенное число линий у минерала связано с наличием в его структуре химических примесей. В связи с изложенным, можно предположить, что в рассматриваемой пробе кристаллическая решетка гиббсита содержит ионы кремния, присутствие которых вызывает появление спектра, идентичного спектру минерала.

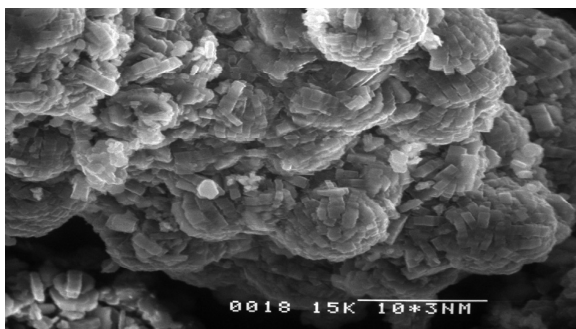


Рисунок 2- Тонкая структура порошковой пробы № 2 полученной с помощью химического диспергирования силумина АК7

Петрографический метод порошковой пробы 2 ( $\text{Al/Si} + \text{NaOH}$ ), представлен гидратами оксида алюминия, показатель преломления которых варьируется в пределах 1,583 – 1,587. Этим показателем преломления соответствует гиббсит и байерит (соотношение этих фаз 90:10 % об). Полученные данные хорошо согласуются с данными РФА. Порошок агломерирован, преобладающие размеры агломератов укладываются в интервал - 100-200 нм. Агломераты – неравноосные, составлены из изометричных кристаллов с преобладающими размерами 2-3 нм. Следует отметить, что по сравнению с частицами порошковой пробы 1, в рассматриваемом случае имеет место значительная кристаллизация. Это указывает на отличные (в сравнении с пробой 1) условия осаждения гидроксида.

#### Промышленно производимый порошок

РФА порошковой пробы 3 состоит из трех кристаллических фаз: гиббсита (76%), байерита (21%) и  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3%). Все фазы хорошо закристаллизованы. Наличие  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  объясняется, вероятно, началом частичной дегидратации гидроксида при соответствующей температуре его получения. Размер ОКР всех фаз – более 100 мкм.

Петрографический анализ порошковой пробы 3 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – ГОСТ 11841 – 76). Гидроксид алюминия кристаллизуется, в основном, в форме гиббсита ( $N_p = 1,586 - 1,587$ ), что согласуется с данными РФА. Частицы агломерированы, размер неравноосных агломератов варьируется в диапазоне от 20 до 80 мкм. Агломераты составлены из субмикронных кристаллов, имеющих форму усеченной призмы (длина призмы незначительно превышает линейный размер ее поперечного сечения). Габитус кристаллов, составляющих сферические частицы – призма-

тический. Преобладающий размер агломератов – 100-120 мкм, размеры призматических кристаллов укладываются в интервал 8-15 мкм (60% об) и 15-40 мкм (40% об).

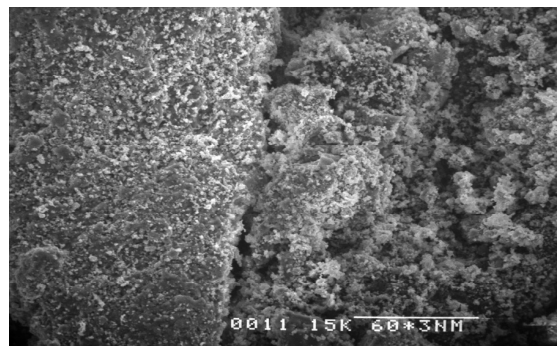


Рисунок-3- Тонкая структура порошковой пробы № 3 полученной по методу Байера

#### Заключение

Результаты исследования показывают, что полученные порошки методом химического диспергирования алюминия и его сплавов в щелочных средах, является оригинальным способом получения гидроксида алюминия с добавками различных элементов. Кроме этого полученный гидроксид алюминия таким методом относится к классу ультрадисперсных.

Статья подготовлена при финансовой поддержке «Гранта Президента Российской Федерации» на 2011-2012 годы, государственный контракт №16.120.11.3807-МК.

#### Литература

1. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – СПб.: Издательство «Лань». – 2003. - 388 с.
2. Нанотехнологии в электронике. Под ред. член-корреспондента РАН Чаплыгина Ю.А. – М.: Техносфера. – 2005. - 266 с.
3. Долбенко Е.Т., Вертман А.А., Маленкович В.Б., Ашрафьян Э.Б. Комплексная безотходная переработка минерального сырья с получением водорода, алюминия и других продуктов на базе АЭС // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Атомно-водородная энергетика и технология. - Вып. 3 (13) - 1982. – С. 7 – 9.
4. Лукин Е.С., Андрианов Н.Т. Технический анализ и контроль производства керамики, М.: Стройиздат. – 1986. - 272 с.
5. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ, М.: изд-во МИСиС. – 1994. - 328 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*П.С. Оленев, Н.В. Ткачев*

Юргинский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26,  
E-mail: kyznechik\_85@mail.ru

В настоящее время существует три направления получения объемных наноструктурных материалов: контролируемая кристаллизация аморфных материалов, компактирование ультрадисперсных порошков и интенсивная пластическая деформация материалов с обычным размером зерна. В первом варианте переход материала из аморфного в микрокристаллическое и нанокристаллическое состояние происходит в процессах спекания аморфных порошков, а также при горячем и теплом прессовании или экструзии. Размер кристаллов, возникающих внутри аморфного материала, регулируется температурой процесса [1].

Метод перспективен для материалов самого различного назначения (магнитных, жаропрочных, износостойких и т. д.) и на самых разных основах (железо, никель, кобальт, алюминий). Недостаток метода состоит в том, что получение нанокристаллического состояния здесь менее вероятно, чем микрокристаллического. Второе направление, связанное с компактированием УДП, развивается по нескольким вариантам. В первом случае используется метод испарения и конденсации атомов для образования нанокластеров – частиц, осаждаемых на холодную поверхность вращающегося цилиндра в атмосфере разреженного инертного газа, обычно гелия

При испарении и конденсации металлы с более высокой температурой плавления образуют обычно частицы меньшего размера. Осажденный конденсат специальным скребком снимается с поверхности цилиндра и собирается в коллектор. После откачки инертного газа в вакууме проводится предварительное (под давлением примерно 1 ГПа) и окончательное (под давлением до 10 ГПа) прессование нанопорошка. В результате получают образцы диаметром 5...15 мм и толщиной 0,2...0,3 мм с плотностью 70...95% от теоретической плотности соответствующего материала (до 95% для нанометаллов и до 85% для нанокерамики).

Полученные этим способом компактные наноматериалы, в зависимости от условий испарения и конденсации, состоят из кристаллов (зерен) со средним размером от единиц до десятков нанометров. Следует подчеркнуть, что создание из порошков плотных, близких к 100% теоретической плотности наноматериалов – проблема весьма сложная и до сих пор не решенная, поскольку нанокристаллические порошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не дают результатов [2].

Другой способ связан с компактированием порошков, полученных способами механического измельчения и механического легирования. Однако здесь также имеются проблемы компактирования

получаемых нанопорошков и изготовления объемных наноструктурных образцов и заготовок с высокой плотностью.

Для получения компактных материалов с малой пористостью применяют метод горячего прессования, когда прессование происходит одновременно со спеканием. В данном случае давление прессования снижается в десятки раз по сравнению с холодным прессованием. Температура горячего прессования в зависимости от природы спекаемого материала находится в пределах 50...90% от температуры плавления основного компонента. Однако повышение температуры компактирования приводит к быстрому росту зерен и выходу из наноструктурного состояния, а консолидация нанопорошков при низких температурах, даже в условиях высоких приложенных давлений, ведет к остаточной пористости. Более того, проблемами остаются загрязнения образцов при подготовке порошков и особенно увеличение их геометрических размеров [3].

В этой связи большой интерес вызывает получение наноструктурных материалов методами интенсивной пластической деформации (ИПД), т. е. большими деформациями в условиях высоких приложенных давлений. В основе методов ИПД лежит сильное измельчение микроструктуры в металлах и сплавах до наноразмеров за счет больших деформаций. При разработке этих методов существует несколько требований для получения объемных наноматериалов.

Во-первых, важность формирования ультрамелкозернистых (УМЗ) структур, имеющих большеугловые границы зерен, поскольку именно в этом случае качественно изменяются свойства материалов [4].

Во-вторых, формирование наноструктур, однородных по всему объему образца, что необходимо для обеспечения стабильности свойств полученных материалов. В-третьих, образцы не должны иметь механических повреждений или разрушений, несмотря на их интенсивное деформирование.

Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта – гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах. Так, в зависимости от условий получения,

нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру [5].

Методы получения ультрадисперсных материалов разделяют на химические, физические, механические и биологические. Химические методы синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, газофазных химических реакций, восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения, а также температуры процесса. Как правило, химические методы — многостадийные и включают некий набор из вышепоименованных процессов и реакций. Способ осаждения заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей.

Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. В качестве осадителя используют растворы щелочей натрия, калия и другие. Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получаются высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм. Нанопорошки сложного состава получают методом осаждения [4]. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава. Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и ряда других металлов получают восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используют углерод, металлы или гидриды металлов. Таким способом получают нанопорошки металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и другие. Как правило, размер частиц находится в пределах 10...30 нм. Более сильными восстановителями являются гидриды металлов — обычно гидрид кальция. Так получают нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb [6].

В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения формиатов, карбонатов, карбониллов, оксалатов, ацетатов металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так, за счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Путем термического разложения смеси карбониллов на нагретой подложке получают полиметаллические пленки. УДП металлов, оксидов, а также смесей металлов и оксидов получают путем пиролиза формиатов металлов. Таким способом получают порошки металлов, в том числе Mn, Fe, Ca, Zr, Ni, Co, их оксидов и металлооксидных смесей.

Способы испарения (конденсации), или газофазный синтез получения нанопорошков металлов, основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазо-

вые переходы пар - жидкость - твердое тело или пар - твердое тело происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок [7].

Сущность способа состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. Возможно также бестигельное испарение. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта, испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве [8].

### Литература

1. А.Н. Черепанов, В.В. Марусин, Ю.В. Афонин, А.А. Репин. //Исследование, разработка и применение высоких технологий промышленности. С.-Петербург -2008. - Т.12. - с.321-322.
2. Доценко А.М.,Терепень Л.Л. Исследование применимого углеродного наноматериала для повышения долговечности образцов из алюминиевого сплава с концентраторами напряжений // Нанотехнологии-производству 2007. Фрязино,2007.с.265-268.
3. А.И.Устинов, Ю.В.Фальченко, А.Я. Ищенко и др. //Автоматическая сварка.2009.№7. с. 17-21.
4. А. Н. Черепанов, Ю.В. Афонин, А.Г. Маликов, А.М. Оришич //Тяжелое машиностроение. 2008.№ 4 С. 25-26.
5. Жеребцов С.А. Применение наноматериалов и высокотемпературной обработки никель-хромовых сплавов при электрошлаковом литье: Автореф. дис кан. тех. наук. Новокузнецк, 2006. 22с
6. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.:МИСИС. - 2002. - 736с.
7. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. - 1998. - 199 с.
8. Большая советская энциклопедия.2-е изд.М.,1967-1978.Т.2.

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА И СЕРЕБРА

*В.И. Кирко, С.С. Добросмыслов, Г.Е. Нагибин*

Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79  
e-mail: dobrosmyslov.s.s@gmail.com

Диоксид олова полупроводник (n – типа) с энергией запрещенной зоны 3,54 эВ. Высокая химическая стойкость позволяет использовать данный материал в химически агрессивных средах. Композит на основе диоксида олова обладает широким спектром применения. В первую очередь – это электроника, электротехника, электрохимия, катализ, биотехнология, металлургия, атомная и химическая промышленность и др.

Однако, без использования добавок диоксид олова обладает плохой спекаемостью и низкой электропроводностью. Плохая спекаемость связана с преобладанием процессами испарения и конденсации над диффузией, интенсивное испарения начинается с 1100 °С.

Каждый конкретный случай использования требует определенные эксплуатационные характеристики. Как пример, высокопористые, поликристаллические материалы с большим количеством структурных дефектов применяются в качестве катализаторов и полупроводниковых газовых сенсорах кислородные вакансии, образующиеся в поверхностно активных слоях пор диоксида олова, являются участками физической или химической адсорбции, наличие которых необходимо для газочувствительности. С другой стороны, высокоплотные керамики на основе SnO<sub>2</sub> в связи с высокой электропроводностью при высоких температурах используются в качестве электродах работающих при высоких температурах, на пример для электролиза алюминия и стекольной промышленности.

Использование добавок различных высокодисперсных окислов металлов ZnO, CuO, MnO<sub>2</sub>, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет значительно улучшить спекаемость материалов, а для улучшения электрических свойств добавляются V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Однако, несмотря на значительное снижение электропроводности в высокотемпературной области, при температуре порядка комнатной материал продолжает оставаться диэлектриком, решить данную проблему предлагается путем введения УДП добавки серебра, которая позволит существенно увеличить концентрацию носителей заряда в зоне проводимости.

### Методика эксперимента

#### Синтез материала

Керамика была получена по классической технологии подготовка шихты → прессование пресс-порошка с 5 % содержанием поливинилового спирта → обжиг при температуре 1300 °С – 1400 °С.

Для физико-механических испытаний образцы керамик изготавливались в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 10 мм соответственно. Для электрофизических измерений образцы имели пря-

моугольную форму 5 x 4 x 50 мм. Плотность образцов измерялась по методике гидростатического взвешивания в спирте, открытая пористость — по ГОСТ 2409—95, удельное электросопротивление в диапазоне температур 20 - 1000°С измерялось 4-х зондовым методом, описанном в [1]. Механические свойства (предел прочности на сжатие) измерялись с помощью прибора Instron 3369. Кристаллическая структура синтезированных керамик контролировалась рентгеноструктурным анализом на приборе XRD 6000. Микроскопические исследования осуществлялась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV.

### Структура синтезированных материалов

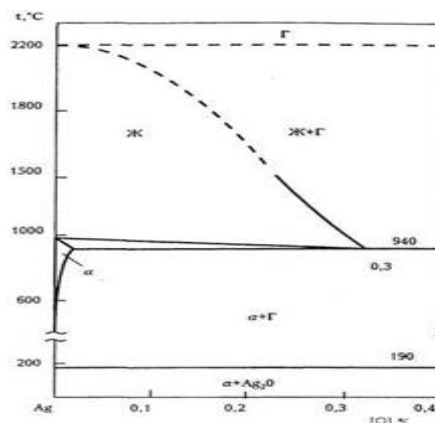


Рисунок 1- Диаграмма состояния Ag-O

Согласно диаграмме состояния Ag-O (Рисунок 1), при температуре 940 °С происходит восстановления серебра из оксида. Соответственно, добавления оксида серебра в исходную шихту позволяет получить керамический материал с добавками частиц серебра.

В рамках данной работы были исследованы следующие составы исходной шихты и температуры обжига (таблица 1).

Таблица 1 - Состав шихты

№	Состав шихты	Температура обжига, °С
1	96%SnO <sub>2</sub> -2%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2%AgO	1300
2	96%SnO <sub>2</sub> -2%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6%AgO	1300
3	96%SnO <sub>2</sub> -2%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8%AgO	1300
4	96%SnO <sub>2</sub> -2%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2%AgO	1400
5	96%SnO <sub>2</sub> -2%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -6%AgO	1400
6	96%SnO <sub>2</sub> -2%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -8%AgO	1400

Как видно из таблицы 1 в настоящей работе были синтезированы керамики с различной концентрацией

цией оксида серебра от 2 до 3% и которые были обожжены при температурах 1300 °С и 1400 °С.

### Результаты рентгенофазового анализа

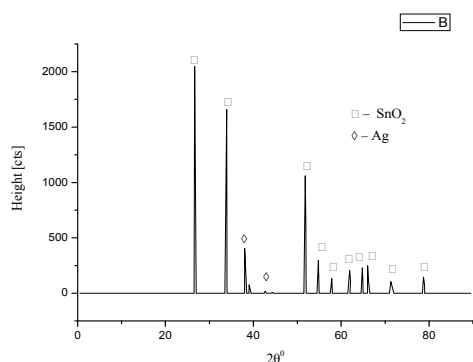


Рисунок-2- Рентгенофазовый анализ керамики с исходным составом шихты 96%SnO<sub>2</sub>-2%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8%AgO

Как следует из рентгенограммы (рисунок 2), в процессе обжига происходит восстановления оксида серебра до металлического серебра.

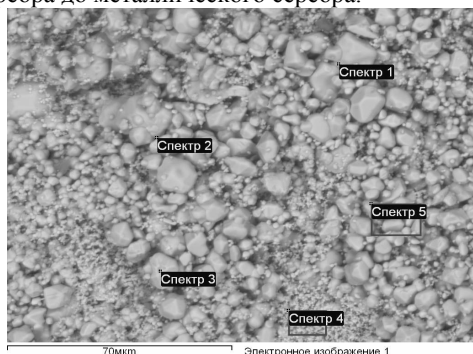


Рисунок 3- Фотография, полученная с помощью растрового электронного микроскопа, образца состава 96%SnO<sub>2</sub>-2%Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8%AgO

Таблица 2 - Элементный анализ (по массе в %)

Спектр	O	Ag	Sn	Итог
1	2	3	4	5
Спектр 1	21.14		78.86	100.00
Спектр 2	16.70	0.37	82.93	100.00
Спектр 3	23.63	0.46	75.91	100.00
Спектр 4	28.68	0.27	71.04	100.00
Спектр 5	30.05	0.43	69.52	100.00
Макс.	30.05	0.46	82.93	
Мин.	16.70	0.27	69.52	

В процессе обжига происходит выпадение частиц серебра с характерным размером порядка 1 мкм, причем частицы серебра распределены неравномерно, что препятствует перколяции электрического тока.

### Электрофизические свойства керамик на основе диоксида олова с добавками оксидами серебра.

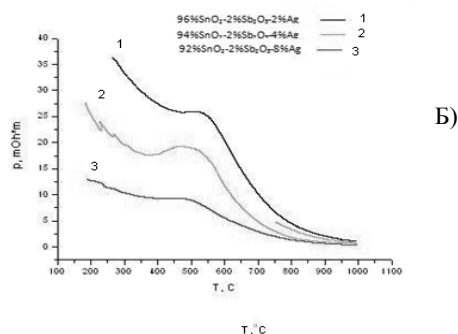
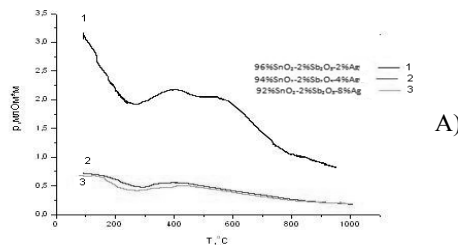


Рисунок 4 – Удельное электрическое сопротивление керамик на основе диоксида олова с добавками серебра : а) температура обжига 1300 °С, б) температура обжига 1400 °С

Добавки частиц серебра позволяют существенно снизить температуру начала протекания электрического тока через материал керамик на основе диоксида олова. Однако, при повышении температуры спекания с 1300 до 1400 °С, как следует из рисунка 4, происходит увеличение электросопротивления почти в 20 раз. Последнее, по-видимому, связано с более интенсивной диффузией серебра в кристаллическую решетку диоксида олова и перекрытием перколяционных каналов. Предположение подтверждается зависимостями удельного электросопротивления от температуры (рисунок 4Б). Наблюдается изменение поведения кривых. В области температур 400 – 600°С происходит перекрытие перколяционных каналов, и наблюдается повышение удельного электросопротивления.

### Выводы

Использование добавок оксида серебра при получении керамики на основе диоксида олова позволяет существенно снизить удельное электрическое сопротивление композиционного материала

Данный эффект связан с восстановлением серебра из оксида олова и образованием перколяционных каналов электропроводимости.

### Литература

1. Kirko V.I., S.S. Dobrosmislov, A.O. Gusev, D.A. Simakov, E.I. Stepanov //Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.– 2008. – № 3. – P. 256-262.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2$ - $MgO$

А.В. Канаки, С.П. Буякова, С.Н. Кульков

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 6340, г. Томск, пр. Академический, 2/4,  
e-mail: KanakiA@mail.ru

Исследование порошков, полученных физико-химическими методами, позволяющими получать оксиды металлов с высокой степенью гомогенности и малым размером кристаллитов не превышающим нескольких десятков нанометров, представляет на сегодня значительный интерес в области керамического производства. Одним из наиболее перспективных методов синтеза является плазмохимия. Особенностью данной методики при синтезе порошков на основе  $ZrO_2$  с различными стабилизирующими добавками является быстрое охлаждение конечных продуктов реакции, что приводит к образованию кристаллических модификаций диоксида циркония в неравновесном состоянии. Данное обстоятельство оказывает влияние на параметры кристаллической структуры, фазовый и гранулометрический составы порошков. Перечисленные выше особенности порошков, полученных методом плазмохимии, оказывают влияние на процессы синтеза керамики и соответственно свойства полученных образцов [1-3].

Целью данной работы является исследование фазового состава, параметров тонкой кристаллической структуры порошков диоксида циркония с различным содержанием стабилизирующей добавки, полученных плазмохимическим методом, исследование закономерностей эволюции структуры и фазового состава порошков  $ZrO_2 - MgO$  при термическом воздействии в широком интервале температур.

### I. Материалы и методика

Исследовались твердые растворы системы  $ZrO_2 - X \text{ Вес}\% MgO$  ( $X = 3, 5, 10, 15, 20$ ), полученные разложением водных растворов солей металлов в плазме высокочастотного разряда.

Термообработка порошков всех составов проводилась в муфельной печи в температурном интервале  $700 - 1400^\circ C$  ( $700, 900, 1100, 1400^\circ C$ ) в течение 1 часа.

Исследования фазового состава и кристаллической структуры порошков проводили на дифрактометре ДРОН-3 ( $CuK_\alpha$  излучение, шаг сканирования  $- 0.05^\circ$ ). Размер кристаллитов рассчитывался по формуле Селякова-Шеррера для рефлексов (111) моноклинного ( $m-ZrO_2$ ), тетрагонального ( $t-ZrO_2$ ) и кубического ( $c-ZrO_2$ ) диоксида циркония. По соотношению интегральных интенсивностей линий (111) рассчитывалось содержание фаз  $ZrO_2$ .

### II. Результаты

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал присутствие в порошках кубической  $c-ZrO_2$  и моноклинной ( $m-ZrO_2$ ) модификаций диоксида циркония. Для порошков всех составов преобладающей являлась кубическая модификация  $ZrO_2$ , при содер-

жании оксида магния в системе  $ZrO_2$ - $MgO$  в количестве 3 вес.% доля  $c-ZrO_2$  составила около 87%. Дальнейшее увеличение концентрации стабилизирующей добавки привело к увеличению доли псевдокубической модификации до 96% и уменьшению моноклинной. Согласно правилу Оставльда присутствие в порошках  $c-ZrO_2$  является закономерным результатом для порошков, полученных при разложении [4,5]. На всех дифракционных картинах было обнаружено уширение рефлексов  $c-ZrO_2$  со стороны малых углов, что возможно свидетельствует о начале перехода кубической фазы в тетрагональную.

Расчет размера кристаллитов и микроискажений показал, что с увеличением содержания  $MgO$  от 3 до 20 вес.% происходит уменьшение размера кристаллитов от 30 до 24 нм и увеличение величины микроискажений. Размер кристаллитов  $m-ZrO_2$  практически не изменяется и составляет 24 нм.

С увеличением количества оксида магния в твердом растворе на рентгенограммах наблюдается сдвиг дифракционных максимумов  $c-ZrO_2$ . Проведенный расчет показал, что с увеличением содержания  $MgO$  параметр решетки псевдокубической фазы уменьшается. Уменьшение параметра связано с тем, что при увеличении количества  $MgO$  все большее число ионов  $Zr^{4+}$  замещается ионами меньшего радиуса  $Mg^{2+}$  а так же происходит обеднение решетки  $ZrO_2$  по кислороду (образование кислородных вакансий). При содержании оксида магния от 10 вес.% на рентгенограммах были зафиксированы рефлексы  $MgO$ , что свидетельствует об образовании  $MgO$  в виде отдельной фазы.

Рентгенофазовый анализ порошков показал, что отжиг при температуре  $700^\circ C$  не оказал влияние на количественное соотношение фаз диоксида циркония ( $m-ZrO_2$  и  $c-ZrO_2$ ). Размер кристаллитов так же остается постоянным.

При  $900^\circ C$  в образцах с содержанием 3 и 5 вес.%  $MgO$  происходит фазовый переход кубической фазы  $c-ZrO_2$  в моноклинную ( $c-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ ). В результате данного перехода на рентгенограммах наблюдается отсутствие рефлексов  $c-ZrO_2$ , а количество моноклинной фазы увеличивается до 85% (рисунок 1а,б). Помимо  $m-ZrO_2$  на рентгенограммах обнаружено присутствие рефлексов метастабильной тетрагональной фазы  $ZrO_2$  ( $t-ZrO_2$ ). В образцах с содержанием стабилизирующей добавки более 10 вес.%, наряду с уменьшением количества кубической фазы, наблюдается увеличение содержания тетрагонального диоксида циркония  $t-ZrO_2$ . Так при содержании  $MgO$  в количестве 10 вес.% концентрация  $t-ZrO_2$  составляет 25%, в образцах с содержанием 20 вес.%  $MgO$  - 67%. В образцах с содержанием  $MgO$  более 10 вес.% доля  $c-ZrO_2$  фазы не превышала 12%. Для образцов всех составов увеличе-



ние температуры отжига до 900°C приводит к росту количества нерастворенного оксида магния.

Рентгенофазовый анализ порошков, отожженных при температуре 1100°C, показал, что  $ZrO_2$  представлен двумя модификациями: моноклинной и тетрагональной. Для порошков всех составов увеличение температуры отжига от 900 до 1100°C приводит к увеличению доли  $m-ZrO_2$ . С увеличением количества оксида магния в системе  $ZrO_2-MgO$  доля тетрагональной модификации возрастает.

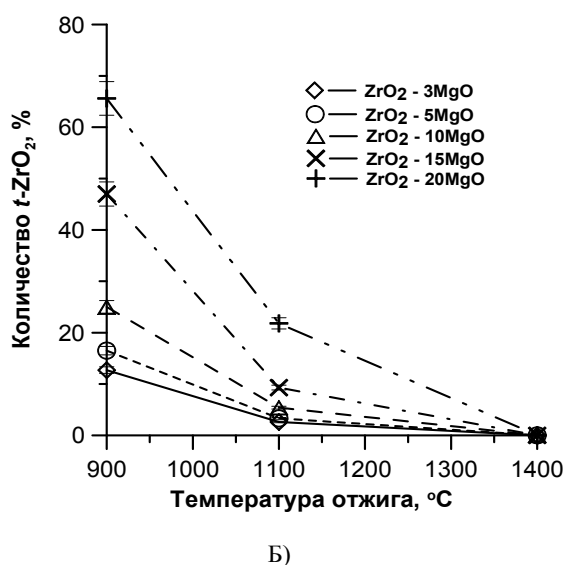
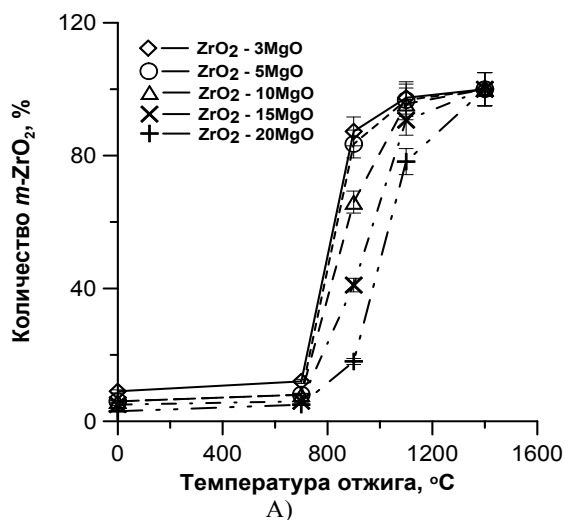


Рисунок 1 – Количество а)  $m-ZrO_2$  и б)  $t-ZrO_2$  в зависимости от температуры отжига

Расшифровка рентгенограмм, снятых с порошков отожженных при температуре 1400°C, показала, что в порошках всех составов диоксид циркония представлен только низкотемпературным  $m-ZrO_2$ . Следует так же отметить, что с увеличением температуры отжига до 1400°C наблюдался рост количества  $MgO$ , не растворенного в решетке  $ZrO_2$ .

В процессе нагрева порошковых систем  $ZrO_2-MgO$  помимо изменений фазового состава были так же обнаружены изменения размера кристаллитов фаз диоксида циркония, а так же увеличение кристаллитов оксида магния при увеличении температуры отжига. Зависимость изменения размера кристаллитов  $m-ZrO_2$  от температуры отжига можно разделить на два участка. В интервале температур от 30 до 700°C размер кристаллитов остается постоянным (рисунок 2). В температурном интервале 700-1400°C происходило увеличение размера кристаллитов  $m-ZrO_2$ .

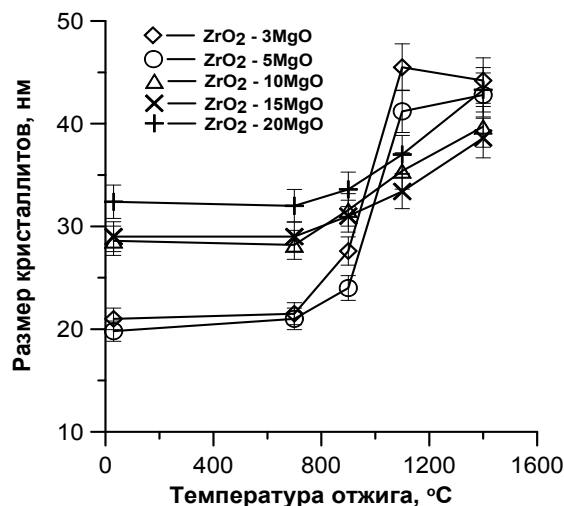


Рисунок 2 – Размер кристаллитов  $m-ZrO_2$  в зависимости от температуры отжига

Таким образом, проведенные исследования показали, что исследуемые порошки представляют собой твердые растворы  $ZrO_2-MgO$ , с размером структурных элементов не превышающих 30нм. Исследование отожженных порошков показало, что для всех составов фазовый переход  $c-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$  начинается при 900°C. Для всех составов в интервале 700-1400°C наблюдается увеличение размера кристаллитов.

#### Литература

1. Суздаев И.П., Суздаев П.И. // Успехи химии. - 2006. - Т. 75. - №8. - С. 715-752.
2. Кульков С.Н., Буякова С.П., Масловский В.И. // Вестник ТГУ. - 2003. - В.13. - С. 61-87.
3. M. Rezai, S.M. Alavi // J. Porous Material. - 2008. - №10. - P. 117-125.
4. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгубев С.Ф. // Оксиды с примесной разупорядоченностью. – М. Наука – 1987. – С. 160.
5. Hasan Gomez, Hiritaka Fujimori // Materials Science and Engineering B. – 2008. – №148. – P. 226–229.

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПЛАЗМЫ

Л.Ю. Федоров, А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев

Сибирский Федеральный Университет,  
660074, Россия, Красноярск, ул. Киренского, 26, e-mail: sfu-unesco@mail.ru

Среди большого многообразия методов получения нанопорошков оксидов металлов, метод конденсации из плазмы получил распространение благодаря преимуществам в отношении, как самого технологического процесса, так и качества получаемых продуктов. В связи с этим возникает необходимость всесторонне полного изучения влияния технологических параметров дугового разряда низкого давления на устойчивость его работы, а также на сам получаемый продукт. Как было показано в предварительных исследованиях [1, 2] одним из основных факторов, определяющих условия протекания химической реакции, является пропорциональное соотношение плазмообразующих и реакционных газов в плазмохимическом реакторе. Полученные экспериментальные результаты с достаточной очевидностью указывают на качественное отличие порошков, полученных при разных давлениях газовой смеси.

В данной работе приведены детальные исследования влияния процентного содержания кислорода в газовой смеси на процесс синтеза нанодисперсных оксидов титана.

Синтез материалов проводился при токе разряда 300 А, напряженности продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 6366,2 А/м. В качестве катода для распыления выбран титан технической чистоты ВТ 1-00. В камеру после предварительной откачки до давления 1 мПа напускалась газовые смеси на основе аргона, кислорода, воздуха. Измерения падения напряжения на разрядном промежутке производились стрелочным прибором.

Оценка величины катодного падения производилась измерением напряжения на короткой дуге. При этом использовался анод в виде диска с отверстием, в котором располагался цилиндрический катод. Торцевая поверхность катода совпадала с плоскостью диска, а ширина кольцевого зазора между анодом и катодом составляла 1 мм. На практике роль этого диска выполнял дополнительный анод источника плазмы с автостабилизацией катодного пятна.

### Результаты и обсуждение

При постоянных значениях параметров электрической вакуумной дуги (ЭВД) и давлении газовой среды количество образующегося оксида определяется содержанием кислорода в смеси. Зависимости падения напряжения  $U$  от давления газа для титанового катода приведены на рисунке 1.

При росте давления газа в диапазоне  $P = 1-10$  Па наблюдается уменьшение падения напряжения на разрядном промежутке. С повышением давления

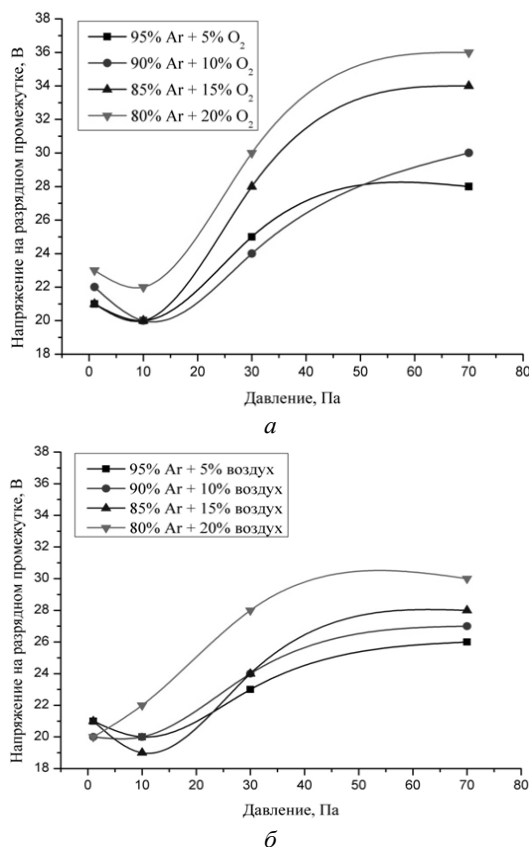


Рисунок 1 – Зависимость падения напряжения на разрядном промежутке от давления газовой смеси для случая а) аргона и кислорода, б) аргона и воздуха

газовых смесей выше 10 Па наблюдается небольшое увеличение  $U$ , стабилизирующееся при  $P = 15$  Па. Наличие в системе кислорода (воздуха) более 5 %, при  $P > 15$  Па вызывает резкое, почти скачкообразное увеличение  $U$ . При дальнейшем повышении давления в системе выше 60 Па (70 Па для воздуха) наблюдались неустойчивости и частые обрывы дугового разряда.

Для газовых смесей на основе кислорода оптимальной является газовая смесь 10% O<sub>2</sub> + 90% Ar, предельное давление устойчивого дугового разряда составляет 60 Па. Для газовых смесей на основе воздуха оптимальным является газовая смесь 20% воздуха + 80% Ar, предельное давление устойчивого дугового разряда составляет 70 Па.

Как известно [3] падение напряжения на разрядном промежутке складывается из катодного падения, падения напряжения на положительном столбе дуги и анодного падения потенциала. Изменение

каждой составляющей с ростом  $P$  может иметь различный характер и, следовательно, по-разному влиять на характер кривых  $U_o(P)$ . Зависимость падения напряжения на короткой дуге от давления газа показана на рисунке 2. Она свидетельствует о том, что увеличение энергосодержания плазменного потока, при росте давления газа, сопровождается уменьшением катодного падения.

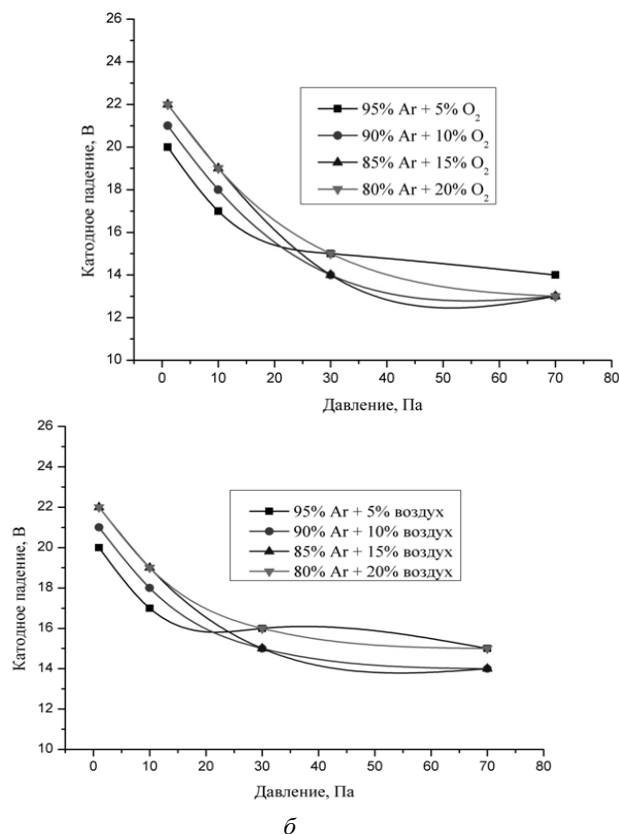


Рисунок 2 – Зависимость катодного падения напряжения от давления газовой смеси для случая а) аргона и кислорода, б) аргона и воздуха

Эта взаимосвязь объясняется тем, что катодное падение при постоянном токе дуги является количественной характеристикой электрической энергии, потребляемой разрядом и расходуемой на испарение катодного материала [4, 5]. Для системы титан-аргон-кислород, влияние давления газа на  $U_d$  существенно меньше и может быть связано с наличием примесей химически активных газов в аргоне.

Сравнение кривых  $U_d(P)$ , получаемых для всего разрядного промежутка (рисунок 1) и короткой дуги (рисунок 2) указывает на то, что уменьшение падения напряжения на разряде, наблюдаемое с ростом давления газа в диапазоне давлений  $p \sim 15 \div 70$  Па, связано с уменьшением величины катодного падения, обусловленного образованием соединений титана на поверхности катода. Уменьшение  $U_d$  особенно существенно для горячего катода, эффектив-

ность образования оксида титана на котором выше, чем в случае холодного катода.

Характерным для катода с более высокой температурой является наличие на его рабочей поверхности сплошного слоя оксида титана (вся поверхность катода имеет светло-серый цвет) после горения дуги в течение 10 мин при давлении азота  $P = 10^{-1}$  Па. Видимые следы оксида титана на поверхности холодного катода наблюдаются только при давлении больше 1 Па.

Таким образом, в ходе экспериментов были установлены качественные и количественные характеристики, определяющие устойчивость работы дугового разряда низкого давления и самым непосредственным образом влияющие на процесс синтеза получаемых порошков.

### Литература

1. Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А. Особенности синтеза нанопорошков нитрида титана в плазменной среде дугового разряда низкого давления // *Материаловедение*. - 2012. - № 3. - С. 48-51.
2. Ушаков А.В., Редькин В.Е., Жарков С.М. и др. Влияние давления газовой смеси на свойства электродуговых порошков нитрида титана // *Неорганические материалы*. - 2003. - Т.39. - № 3. - С. 337-341.
3. Аксенов И.И., Антуфьев Ю.П., Бредь В.Г. и др. Влияние намагниченности электронов плазмы вакуумной дуги на кинетику реакций синтеза нитрид содержащих покрытий // *ЖТФ*. - 1981. - Т. 51. - № 1. - С.303-309.
4. Кимблин, С.В. Ионные токи и электродные явления в вакуумной дуге // *ТИИЭР*. - 1971. - Т. 59. - № 4. - С.121-130.
5. Kimblin C.W. Erosion and ionisation in the cathode spot regions of vacuum arcs // *J. Appl. Phys.* - 1973. - V. 44. - N 7. - P. 3074-3081.

**Раздел 3.**  
**НАНОСТРУКТУРЫ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ**  
**В МАТЕРИАЛАХ И МИКРОТЕХНИКЕ**

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

*В.П. Исаков<sup>1,3</sup>, В.Г. Исакова<sup>2</sup>, А.И. Лямкин<sup>1,3</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский Федеральный Университет, ИИФирЭ г.Красноярск, ул.Киренского 26 «б»,

<sup>2</sup>Институт Физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН

<sup>3</sup>Красноярский научный центр СО РАН, ОмЭ

e-mail:isakov42@bk.ru

Современный уровень развития науки и техники диктует задачи разработки синтеза и исследования новых перспективных материалов. Тонкодисперсные порошки платиновых металлов, нанесенные на углеродные носители, представляют исключительную ценность благодаря возможности использования их в качестве гетерогенных катализаторов разнообразных химических реакций, в частности, дегидрирования углеводородов, электроокисления водорода и метанола в водородной энергетике и др. Это является причиной интенсивных исследований их свойств. Результаты таких исследований обобщены в многочисленных обзорах и монографиях, например, [1-3].

Углеродные носители, часто используют для приготовления катализаторов на основе платиновых металлов, поскольку они обладают высокой площадью удельной поверхности, относительно химически инертны, после использования дорогостоящий металл легко выделить выжиганием углеродной подложки [4].

Преимущества использования углерода в качестве каталитического носителя перечислены в работе Radovic с соавторами [1]. Комбинации металлов, нанесенных на углерод, могут быть использованы в реакциях от восстановления органических соединений до получения аммиака. В реакциях окисления, особенно в жидкофазном окислении спиртов до альдегидов, кетонов или карбоновых кислот, каталитические переходные металлы, такие как Pt, Pd, Ru, Ir по отдельности, в смесях, сплавах, или улучшенные добавлением отдельных элементов (например, висмута), нанесенные на углерод, демонстрировали увеличенную активность и селективность. Существует широкое разнообразие других применений, включая экологические области использования, для удаления, восстановления SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> и других загрязняющих веществ, содержащих кислые газы.

Практически все платиновые металлы используются в нанесенных катализаторах, однако наиболее используемыми являются платина и палладий.

Существует большое число методов физических и химических нанесения платины и платиновых металлов на носитель, основными из которых являются низкотемпературный химический синтез, механохимический синтез, золь-гель метод, метод пропитки, жидкофазный синтез, метод магнетронного распыления. Однако катализаторы с дорогостоящим платиновым металлом для практического использования предпочитают готовить нанесением растворимого предшественника на заранее сформированный носитель.

Традиционные методы нанесения Pt- металла на углеродную основу включают в себя химические способы восстановления металлических частиц из растворов солей/кислот соответствующего металла. Один из наиболее распространенных вариантов - заполнение пористого носителя раствором кислоты или соли, содержащей платиноид (например, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или H<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>), с последующим выпариванием раствора и восстановлением осадка.

Важной фундаментальной задачей, решение которой открывает возможность управления структурой металлов, нанесенных на углеродные носители и, как следствие, их свойствами, является исследование зависимости размеров металлических наночастиц, морфологии и функциональных свойств металл-углеродных нанокомпозитов от условий их получения. С другой стороны изучение влияния состава углеродного носителя на свойства металла также является важной задачей

В последние годы появился повышенный интерес к применению в качестве каталитического носителя для платиновых металлов детонационных наноалмазов (ДНА)

Термин „детонационный наноалмаз“ (ДНА) сегодня применяется для определения разновидности синтетического алмаза, получаемой при детонации сильных взрывчатых веществ из углерода, содержащегося в их составе [5]. Наноалмазы, получаемые при детонации взрывчатых материалов, обладают высокоразвитой поверхностью, сочетают в себе химическую стойкость алмазного ядра и высокую активность поверхностных функциональных групп. Они химически устойчивы и обладают высокой удельной поверхностью, на которой имеются функциональные карбонильные группы [6], а также большое количество валентно-ненасыщенных атомов вследствие высокой дефектности поверхности [7,8]. Размер структурных единиц частиц ДНА составляет 5 - 20 нм [9,10].

Исследования последних лет показали целый ряд возможных применений ДНА, среди которых особо отмечается использование наноалмазов в качестве носителей металлов катализаторов платиновой группы, предназначенных для использования в электродах топливных элементов, электрохимических газовых сенсоров и других электрохимических устройств. [11-12].

Технологии нанесения платиноидов на поверхность ДНА немногочисленны. Известен способ получения катализатора путем электрохимического осаждения металлов платиновой группы на частицы наноалмаза (патент США №20050200260 от

15.09.2005). В работах Российских авторов [11-14] для получения нанесенных на ДНА платиноидов проводится восстановление водных растворов их солей/кислот в суспензии порошка ДНА. При наличии в растворе суспензии частиц наноалмаза, ионы платиновых металлов связываются с функциональными группами на поверхности наноалмаза, при последующем восстановлении металл закрепляется на поверхности наноалмаза. Варьируются вид восстановителей, концентрационные и температурные условия процессов восстановления. К недостаткам методов можно отнести присутствие в целевых продуктах примесей, как изначально имеющихся в используемых ДНА, так и примесей образующихся в химических процессах превращения используемых восстановителей.

### 1. Исследование композитов (ДНА-Pt-металлы)

Принципиально новым результатом работ по выполнению проекта является инновационный подход 1) к извлечению ДНА из алмазной шихты (АШ), 2) очистке ДНА от примесей и 3) модификации поверхности ДНА платиноидами и оксидами 3d-металлов, который заключается в применении во всех случаях катализируемого наноалмазами (ДНА) экзотермического, протекающего в режиме горения, термораспада летучих ацетилацетонатных комплексов металлов.

При детонационном синтезе непосредственным продуктом является не ДНА, а сложная композиция различных форм углерода – алмазосодержащая шихта (АШ). В реальной технологической практике АШ содержит металлы, их оксиды и другие примеси, являющиеся следствием коррозионных процессов материала взрывной камеры и композиционного состава взрывчатых веществ. Выделение ДНА из шихты представляет сложную последовательность химических и физических операций. В связи с этим появилось широкое разнообразие видов качества ДНА у разных производителей. В то же время чувствительность технологий применения ДНА к постоянству качества ДНА и все еще недостаточно низкая стоимость сдерживают широкое внедрение ДНА в промышленное производство.

Нами разработан эффективный метод выделения ДНА из АШ, и дополнительной очистки технических ДНА, в основе которого лежит выжигание «неалмазного» углерода в каталитических низкотемпературных процессах с участием металлоорганических соединений – МОС, в частности ацетилацетонатов металлов ( $M(acac)_n$ , где М-металл,  $acac = CH_3COCH=COCH_3$ , n- степень окисления М) Метод позволяет добиваться высокой степени очистки ДНА.

В ходе выполнения работы решалась задача нанесения платиноидов и оксидов 3d-металлов на поверхность ДНА. ДНА были выделены из АШ, полученной исполнителями проекта.

На основе железа, содержащегося в АШ, обработкой ее ацетилацетоном, формировали ацетилацетонатные комплексы железа (возможно, и ацетил-

ацетонаты других металлов, присутствующих в шихте). Нагревание полученного композита в воздушной среде до температуры ~ 180-200°C, соответствующей температуре сублимации летучего комплекса  $Fe(acac)_3$  (~ 180° С) приводит к самовозгоранию композита одновременно во всем его объеме. Этому, мы полагаем, способствует летучесть  $Fe(acac)_3$ . Как было показано нами ранее (отчет за 1-й этап работы по проекту) ДНА катализируют экзотермическую реакцию термораспада паров  $Fe(acac)_3$ , что в свою очередь инициирует горение шихты.

На рисунке 1 представлена трансформация спектра электронного магнитного резонанса (ЭМР) АШ в процессе выделения ДНА с использованием предварительного отжига «неалмазной» фракции. Видно, что спектр АШ представлен широкой анизотропной линией (1), соответствующей разным формам железосодержащих (и др. металлосодержащих) примесей в АШ. Присутствует слабая линия (4) радикала ДНА. После формирования ацетилацетоната железа в АШ и отжиге полученной смеси, спектр продукта горения приобретает симметричную форму (2), с g- фактором, характерным для оксидов железа. После стадии обработки продуктов горения кислотами и удаления растворившихся солей металлов спектр (3), соответствующий очищенному ДНА, представлен практически единственной радикальной линией (5), характерной для ДНА, видна лишь чрезвычайно слабая линия примесей. Данные РФА показали, что выделенные ДНА не содержат аморфного графита.

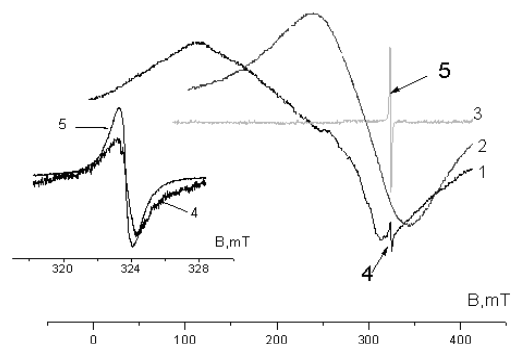


Рисунок 1 - ЭМР спектры: 1- АШ; 2- продукт горения (ПГ) смеси АШ+  $Fe(acac)_3$ ; 3- удаление металлосодержащей фракции из ПГ кислотной обработкой; 4- радикал ДНА в АШ; 5- радикал в очищенном ДНА.

### 2. Осаждение на УДА наночастиц индивидуальных Pt-металлов

Следующая часть работы была посвящена модификации поверхности полученных ДНА платиновыми металлами и оксидами 3-d металлов с использованием катализируемого наноалмазами экзотермического, протекающего в режиме горения термического распада летучих ацетилацетонатов металлов:  $Pt(acac)_2$ ,  $Ir(acac)_3$ ,  $Pd(acac)_2$ ,  $Rh(acac)_3$ ,  $Cu(acac)_2$ ,  $Fe(acac)_3$

Известные методы термического синтеза для приготовления оксидных систем, в том числе керамик и катализаторов описаны в [15]. Для приготовления оксидных систем, используются методы самораспространяющегося термического синтеза базирующиеся на окислении предварительно полученных смесей восстановителей или горючих веществ с соединениями целевых продуктов [16]. В этих методах за счет энергии экзотермических реакций достигается одностадийное получение тугоплавких продуктов реакции: оксидов, их смесей, керамик. Однако за счет высоких температур неконтролируемого самораспространяющегося синтеза получаемые оксидные системы и катализаторы, как правило, имеют низкую удельную поверхность и, как следствие, низкую каталитическую активность на единицу веса катализатора. Метод самораспространяющегося термического синтеза может быть реализован как для твердых фаз, так и для аэрозолей. Метод получения дисперсных оксидных систем путем выжигания органических соединений из их смесей с предшественниками оксидов описан в работах Kingsley и Patil [17]. Этот способ был предложен для получения наноразмерных оксидов алюминия, иттрия, циркония, церия и заключается в приготовлении водных растворов нитратов металлов с органическими соединениями (азотнокислый аммоний, глицин, лимонная кислота) с последующим термическим воздействием на смесь (400-650°C), с последующим вскипанием, бурным тлеющим горением и выделением тепла. Получаемые этим способом оксиды обладают высокой пористостью. Недостатками данного метода являются сложность контроля и регулирования процесса горения, неравномерный подвод тепла и вследствие этого потери катализатора в результате неравномерного вспенивания. Метод самораспространяющегося термического синтеза был также использован для получения катализаторов синтеза углеродных нанотрубок Cordier с соавторами, применявшими в качестве горючего компонента мочевины [18]. Метод термического синтеза с использованием аэрозолей, содержащих предшественники активных компонентов и носителя, был осуществлен Ткачевым и Барановым в аппарате пульсирующего горения для получения катализатора Ni/MgO, применяемого для синтеза углеродных волокон и нанотрубок [19]. Аналогичный подход был использован в работах Lima с соавторами [20] использовавшими для получения катализаторов синтеза углеродных нанотрубок на основе Fe и Mo так называемый «метод мокрого сжигания в струе» водно-спиртовых растворов нитратов переходных металлов с добавками глицина, служащего как в качестве горючего агента, так и в качестве лиганда для комплексообразования с катионами металлов. К недостаткам данного метода можно отнести необходимость ограничивать объемы используемых растворов ввиду их потенциальной взрывоопасности.

### 3. Осаждение на ДНА оксидов 3d- металлов с нано-частицами Pt-металлов и систем ДНА/платиноид

Авторами работы впервые продемонстрирована возможность модификации поверхности ДНА платиновыми металлами с использованием катализируемого наноалмазами экзотермического, протекающего в режиме низкотемпературного горения термораспада летучих ацетилацетонатов платиновых металлов: Pt(acac)<sub>2</sub>, Ir(acac)<sub>3</sub>, Pd(acac)<sub>2</sub>, Rh(acac)<sub>3</sub> (инновационный метод)

Термораспад металлоорганических соединений с образованием неорганических твердых тел из паровой фазы изучается уже в течение многих лет (в литературе его называют метод MOCVD - Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). в настоящее время этот метод достаточно широко используется в материаловедении для получения металлических и металлосодержащих наночастиц. Основное достоинство метода – это возможность получения различных наноматериалов при относительно низких температурах. Но метод требует использования летучих соединений. Основные требования к прекурсорам - это чтобы соединения переходили в паровую фазу при температурах относительно низких и разлагались также при невысоких температурах на твердофазную неорганику и летучую органическую часть.

Ацетилацетонаты платиновых металлов (в работе по проекту их получали по разработанным ранее методикам) представляют собой кристаллические соли стабильные на воздухе при обычных температурах. Температуры их термораспада в воздушной среде (~250-300°C) и температуры сублимации (~180°C) известны из публикаций [21]

Для модификации ДНА платиноидами порошок ДНА смешивали с ацетилацетонатом соответствующего Pt- металла и нагревали полученные образцы в кварцевом тигле, до самовозгорания. Температура самовозгорания смесей ДНА с ацетилацетонатом платиноида (~180-200°C), практически, соответствует температуре сублимации комплексов. В отсутствие ДНА наблюдается сублимация ацетилацетонатов Pt-металлов.

Локальный нагрев смеси ДНА с ацетилацетонатом платиноида вызывает парообразование M(acac)<sub>n</sub> и одновременно катализируемый ДНА процесс самовозгорания металлоорганического комплекса. Далее процесс протекает по типу самораспространяющегося высокотемпературного (однако, в нашем случае температура процесса не превышает 250°C) синтеза. Горение протекает в режиме тления, охватывая практически одновременно весь объем смеси. Процесс горения протекает с незначительным повышением температуры. Возгорания ДНА в отсутствие ацетилацетоната металла не наблюдается даже при температуре более 400°C. Результаты исследования показали, что экзотермический процесс разложения M(acac)<sub>n</sub> в присутствии ДНА связан с непосредственным окислением до CO<sub>2</sub> лиганда (-acac) в металлоорганическом комплексе.

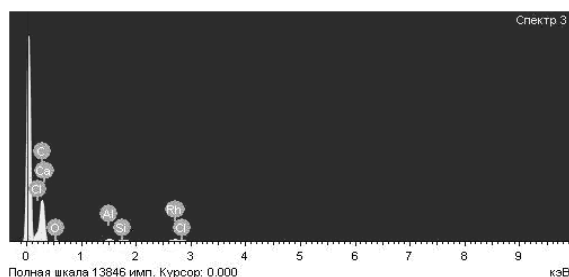
Для порошковых образцов ДНА+M(acac)<sub>n</sub> при горении в свободно насыпанном состоянии создаются условия (скорость горения, теплоотвод), для того, чтобы твердофазная реакция термораспада M(acac)<sub>n</sub> протекала количественно и не происходило газифи-

кации ДНА. Количеством металла на носителе можно управлять, задавая необходимое соотношение масс  $M(acac)_n/ДНА$  при приготовлении образцов. Полное содержание металла на носителе может быть увеличено или уменьшено согласно требуемой характеристике. Ниже приведены примеры 5% и 10% заданного содержания Pt-металлов на ДНА (рисунки 2-4). Весьма незначительное уменьшение массы металла, по сравнению с заданной массой, происходило из-за того, что часть паров  $M(acac)_n$  успевала конденсироваться на стенках тигля до самовозгорания образцов.

На рисунках 2 и 3 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры и данные элементного анализа продуктов термической реакции смесей:

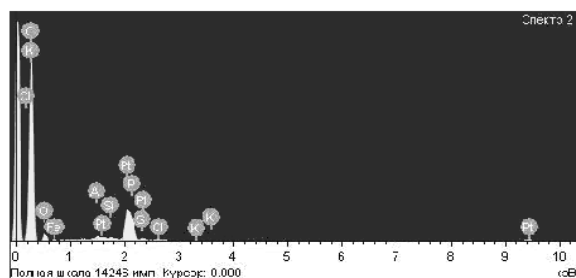
В соответствии с данными полученными нами ранее и результатами РФА, приведенными в примерах, конденсированными продуктами реакции горения смеси ДНА +  $M(acac)_n$  ( $M=Pt, Rh, Ir$ ) являются металлические частицы платиноидов и ДНА. В силу более высокой реакционной способности Pd, по сравнению с тяжелыми Pt-металлами, происходит частичное окисление палладия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Г.К. 14.740.11.1073.



Элемент	Весовой %	Атомный %
C	82.6	90.2
O	9.64	7.9
Al	1.54	0.75
Si	0.57	0.27
Cl	0.50	0.18
Ca	0.21	0.07
Rh	4.94	0.63

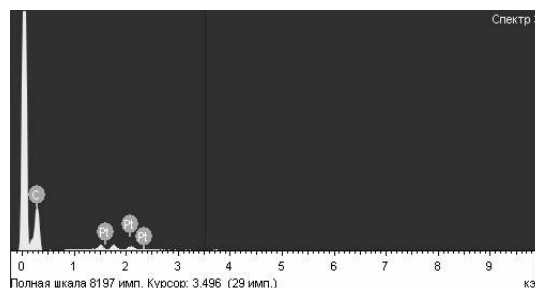
Рисунок 2 - Рентгеновский фотоэлектронный спектры и данные элементного анализа продуктов термической реакции смеси: ДНА+  $Rh(acac)_3$



Элемент	Весовой %	Атомный %
C	81.43	92.03
O	8.08	6.85
Al	0.20	0.1
Si	0.14	0.07
P	0.21	0.09
S	0.2	0.09
Cl	0.1	0.01
K	0.1	0.03
Fe	0.17	0.04

Элемент	Весовой %	Атомный %
C	81.43	92.03
O	8.08	6.85
Al	0.20	0.1
Si	0.14	0.07
P	0.21	0.09
S	0.2	0.09
Cl	0.1	0.01
K	0.1	0.03
Fe	0.17	0.04

Рисунок 3 - Рентгеновский фотоэлектронный спектр и данные элементного анализа продуктов термической реакции смеси: ДНА+  $Pt(acac)_2$



Элемент	Весовой %	Атомный %
C	90.67	99.38
Pt	9.33	0.62

Рисунок 4 - Рентгеновский фотоэлектронный спектр и данные элементного анализа продуктов термической реакции смесей: ДНА+  $Pt(acac)_2$ , ДНА подвергли дополнительной очистке.

### Литература

- L.R. Radovic, F. Rodrigues-Reinoso in: P.A. Thrower (Ed.). Chemistry and Physics of Carbon, Vol.25, Marcel Dekker, New York, 1997, p.243-358.
- Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ed. G. Ertl e.a. Weinheim: Wiley-VCH.1997
- Е.В. Герасимова, Б.П.Тарасов. Альтернативная энергетика и экология № 8 (76). 2009. - С. 25-37.
- E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke. Appl Catal, A (General) 1998. 173(2). P. 259-271.
- А.Я. Вуль, А.Е. Алексенский, А.Т. Дидейкин // Энциклопедия систем жизнеобеспечения. Нанонаука и нанотехнологии., М.: Издательский дом МАГИСТР-ПРЕСС. - 2009. - С. 832-857.].
- J. Jiang, K. Xu. // Carbon. - 33.- P.1663
- N.V. Novikov, G.P. Bogatyreva, M.N. Voloshin. // Phys. Solid State 46. - (2004). - P. 600.
- K. Jakoubovskii, M.V. Baidakova, B.H. Wouters, A. Stesmans, G.J. Adriaenssens, A.Ya. Vul, O.J. Grobet // Diamond Relat. Mater. - 9. - (2000). - P. 861-865.
- V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, E.M. Moroz, V.N. Kolomiichuk, S.K. Shaikhutdinov, Y.V. Butenko // Carbon. - 32. -1994. - P. 873.
- A.E. Alexenskii, M.V. Baidakova // Phys Solid State. - 39. - 1997. P. 1037.
- С.А. Качевский, Е.В. Голубина, Е.С. Локтева, В.В. Лунин. // Журн. физ. химии. - 2007. - Т. 81.- С. 998.



12. N.N. Vershinin, O.N. Efimov, V.A. Bakaev et al. // Detonation nanodiamonds as catalyst supports. Fullerenes // Nanotubes and Carbon nanoclusters. -2010. - Vol. 18. - P. 4–6.
13. Н.Н. Вершинин, О.Н. Ефимов // Патент РФ на изобретение №2348090 от 27.02.2009. Приоритет от 08.11.2007.
14. Н.Н. Вершинин, О.Н. Ефимов, В.А. Бакаев, О.Н. Ефимов И.И. Коробов, А.Л. Гусев, А.Е. Алексинский, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль // Альтернативная энергетика и экология. - № 9 (77). - 2009.- С. 123-127.
15. В. Л. Кузнецов, А. Н. Усольцева. (Заявка: 2008143617/04, 01.11.2008).
16. А.Г. Мержанов // Процессы горения и синтеза катализаторов, Черноголовка, ИСМАН, 1998, - С.172-179).
17. J.J. Kingsley, K.C. Patil. A novel combustion process for the synthesis of fine particles  $\alpha$ -alumina and related oxide materials // Materials Letter, 1988 - V.6- P.427-432.
18. A.Cordier, A.Peigney, E. De Grave, E.Flahaut, C.Lauren. Synthesis of the metastable solid solution from precursors prepared by combustion // Journal of the European Ceramic Society. - 2006.- V.26. - P.3099-3111.
19. А.Г. Ткачев, А.А. Баранов. Получение катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов в аппарате пульсирующего горения // Химическая технология. – 2008. - Т.1. - С.12-16.
20. M.D. Lima, U. Dettlaff, M.J. de Andrade, V. Skakalova, A. Locatelli, C. P. Bergmann, S. Roth . Method of continuous production of catalysts for synthesis of carbon nanotube // Phys.Stat.Sol.(b). – 2007. - V.244. - P.3930-3934.
21. Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов. Москва. «Наука».- 1985.- 270 С.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В.Н. Беляев, А.С. Жарков, А.В. Лобунец, А.В. Фролов

ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru

Одним из факторов влияющих на процесс кристаллизации из электролитов, является активация поверхности катода – механическая (царапание, деформация), световая, ультразвуковая и т.д.[1]. Исходя из чего, авторами предложена гипотеза о дополнительном механоактивационном влиянии частиц УДА на процесс кристаллизации: частица, обладая массой и скоростью, определяемой перемешиванием электролита, и воздействуя на поверхность катода, её активирует. Большое количество агломератов УДА в электролите обеспечивает множество центров кристаллизации и мелкозернистую структуру покрытий. Также отсутствие практических рекомендаций для разработки технологических процессов осаждения никелевых электрохимических покрытий с заданными свойствами из электролитов с УДА определяет актуальность данной работы.

Электроосаждение никелевых покрытий проводили из электролитов, содержащих УДА-В производства ОАО «ФНПЦ «Алтай». Для исследования процесса осаждения никелевых покрытий использовались сульфатный электролит никелирования (таблица).

Для подтверждения механоактивационной модели получали покрытия при следующих условиях:

- 1) никелирование без перемешивания - I;
- 2) никелирование с перемешиванием - II;
- 3) никелирование с УДА без перемешивания - III;
- 4) никелирование с УДА и перемешиванием - IV.

Для получения зависимостей качества никелевых электрохимических покрытий (микротвердость, износостойкость, коррозионная стойкость, размер зерна) от режимов осаждения покрытия осаждали на стальные пластины 50×20×5 мм при  $i_K = 1-5$  А/дм<sup>2</sup>. Концентрация УДА в электролитах варьировалась в диапазоне 0–25 г/л.

Таблица – Состав сульфатного электролита.

Компоненты	Содержание, г/л
Сульфат никеля	250
Хлорид никеля	50
Янтарная кислота	30

Металлографические исследования проводились методами растровой электронной микроскопии на приборах Carl Zeiss EVO50 XVP и JSM-840. Средний размер зерен покрытия определяли с помощью фрактального анализа фотографий структуры с использованием программы «Фрактал». Определение фазового состава покрытий проводили с помощью рентгенофазового анализа на  $\theta$ - $\theta$  дифрактометре ARL X'TRA с использованием медной рентгеновской трубки в качестве источника рентгеновского излучения и дифрактометре марки XRD-600 с ис-

пользованием  $CuK\alpha$  – излучения. Микротвердость покрытий измеряли на твердомере ПМТ-3 по ГОСТ 9450–76. Оценка износостойкости покрытий проводилась на машине трения СМТ-I 2070. Коррозионная стойкость определялась по методу «Корродкот» по ГОСТ 9.308-85.

## I. Морфология и состав никелевых покрытий

Изображения структуры никелевых покрытий, осажденных из электролитов по предложенной схеме (I-IV) показаны на рисунке 1. Проведенные исследования полученных покрытий при стационарном режиме и при перемешивании показали, что покрытия, без перемешивания, характеризуются наличием наиболее крупных кластеров разного размера с четко выраженными границами зерен. При перемешивании размер зерна уменьшается, что объясняется более быстрым подводом ионов к поверхности катода. Сравнение структуры покрытий полученных при перемешивании электролита с УДА и без перемешивания показали, что покрытия, без перемешивания, характеризуются наличием крупных кластеров разного размера при использовании ультрадисперсных частиц покрытия формируются более мелкозернистыми. При отсутствии движения частиц УДА, обеспечиваемого перемешиванием, структура покрытия формируется более крупнозернистой. Полученные данные результаты подтверждают гипотезу о механоактивации поверхности катода, за счет чего образуется большое количество центров кристаллизации.

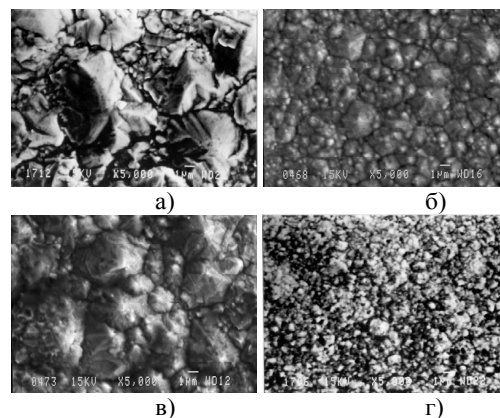


Рисунок 1 – Структура никелевых покрытий: а) I, б) II, в) III, г) IV.

## II. Физико-механические и эксплуатационные свойства полученных покрытий

В результате проведенных экспериментальных исследований получены зависимости качества покрытий от режимов осаждения, представленные на рисунке 2-5.

С повышением концентрации УДА от 5 до 20 г/л размер зерен уменьшается от 6 мкм до 2 мкм (рисунок 2,3). Увеличение концентрации УДА более 20 г/л дальнейшего уменьшения зерна не дает. Что связано с перенасыщением электролита и малой площадью поверхности катода.

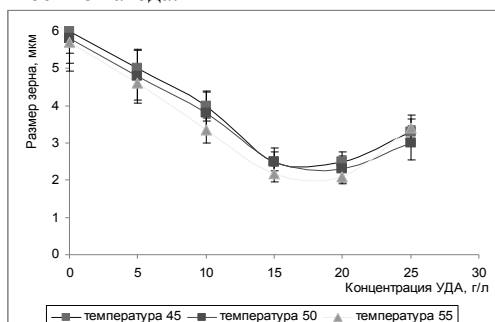


Рисунок 2 - Зависимость размера зерна от концентрации УДА в электролите при разных температурах.

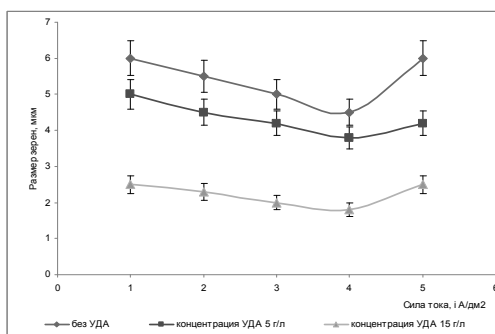


Рисунок 3 – Зависимость размера зерна от плотности тока при различных концентрациях УДА.

Увеличение плотности тока приводит к увеличению скорости подвода ионов, уменьшая размер зерен покрытия. Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к снижению концентрации ионов в прикатодном слое. Введение УДА частично компенсирует негативное воздействие при увеличении плотности тока.

Введение УДА в электролит приводит к формированию мелкозернистых более плотноупакованных покрытий, определяя увеличение микротвердости (рисунок 4) и износостойкости (рисунок 5) никелевых покрытий.

Оценка коррозионной стойкости гальванических никелевых покрытий показала, что покрытия полученные на стационарном режиме, при перемешивании и при введении УДА, оцениваются в три, четыре и пять баллов соответственно, что можно объяснить формированием в присутствии УДА беспорядочных осадков.

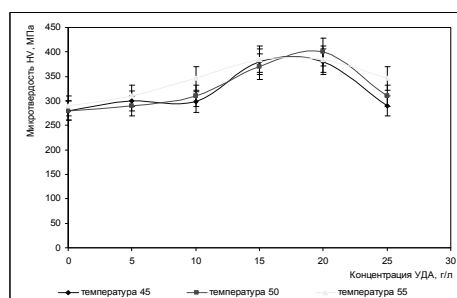


Рисунок 4 - Зависимость микротвердости покрытий от концентрации УДА в электролите при разных температурах

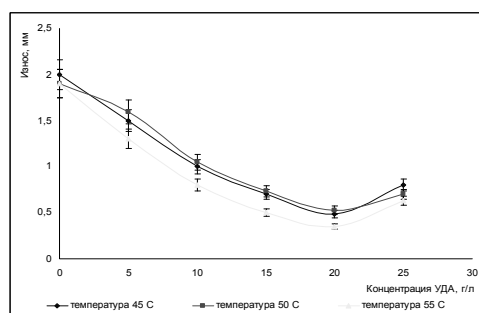


Рисунок 5 – Зависимость износа покрытий от концентрации УДА в электролите при различных температурах.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Подтверждена предложенная гипотеза о механизме активационного влияния частиц УДА на процесс кристаллизации электрохимических покрытий, что расширяет понимание процессов осаждения металлов из электролитов в присутствии второй фазы;
2. Получены эмпирические зависимости связывающие качество покрытий, осажденных в присутствии УДА, с режимами нанесения, которые позволяют получить никелевые электрохимические покрытия с заданными свойствами.

#### Литература

1. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах / под ред. М.А. Шлугера – М.: Машиностроение, 1985 – Т. 1. 1985. – 240 с.

## ВЛИЯНИЕ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ СТРУКТУРИРУЮЩИХ ДОБАВОК НАНОАЛМАЗОВ

Л.Е. Мордвинова<sup>1</sup>, Г.А. Чиганова<sup>1,2</sup>, И.А. Ани<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет

<sup>2</sup>Красноярский научный центр СО РАН

<sup>1</sup>660074, г. Красноярск, ул. ак. Киренского 26; e-mail: l-mordvinova@mail.ru

Магнитные характеристики никелевых покрытий имеют большое значение при их применении в качестве защитных покрытий магнитов из редкоземельных металлов. Такие покрытия не ухудшают магнитные свойства магнитов, по сравнению с введением никеля в качестве функциональной добавки к материалу магнита. Кроме того они обладают хорошими эксплуатационными характеристиками.

В данной работе мы получали никелевые покрытия с использованием электролита Уоттса при комнатной температуре. Измерение коэрцитивной силы проводили на стандартном петлескопе (рисунок). Спектры ферромагнитного резонанса регистрировались при помощи спектрометра ЭПА-2М на частоте 9,2 ГГц.

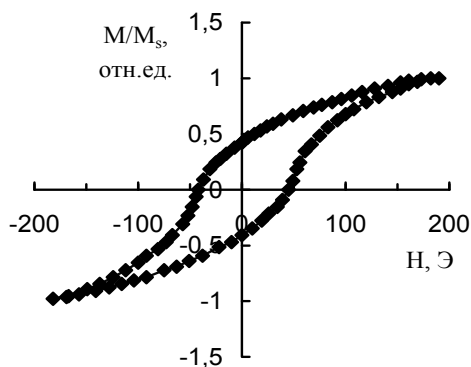


Рисунок – Петля магнитного гистерезиса никелевого покрытия

Значение коэрцитивной силы  $H_c$  составило 42 Э. В литературе для никелевых покрытий приводят значения  $H_c$  от 40 до 80 Э [1], 88 Э [2], т.е. полученные нами покрытия характеризуются достаточной однородностью микроструктуры (поскольку коэрцитивная сила возрастает с ростом микронеоднородностей материала). Ширина линии ферромагнитного резонанса никелевого покрытия  $\Delta H$  составила 1,28 кЭ. Такой же порядок величин  $\Delta H$  приводится для никеля в работе [3].

С целью улучшения механических характеристик никелевых покрытий в электролит никелирования вводили нанодобавки, отличающиеся поверхностным составом: с преобладанием на поверхности карбоксильных групп – НА-1 и их никельзамещенных форм – НА-2. Содержание НА-1 и НА-2 в покрытиях было примерно одинаковым и составляло в среднем 0,8 %.

Предыдущими нашими исследованиями показано, что улучшенная адгезия НА-2 к никелевой матрице обеспечивает отсутствие агрегации алмазных наночастиц, их более равномерное распределение в покрытии [4]. Установлено, что влияние НА-2 на магнитные характеристики никелевых покрытий менее выражено. Это приводит к меньшим изменениям магнитных характеристик покрытий, полученных с использованием НА-2, по сравнению с применением НА-1 (таблица).

Таблица – Магнитные характеристики покрытий, где  $M_r/M_s$  – отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения: №1 – никелевое покрытие; №2 – покрытие с НА-1; №3 – покрытие с НА-2.

Образцы покрытий	Магнитные характеристики			
	$H_c$ , Э	$M_r/M_s$	$\Delta H$ , Э	$M_{эфф}^*$ , Гс
№1	42	0,42	1280	405
№2	121	1	2170	370
№3	60	0,54	1110	445

\*  $M_{эфф}$  – эффективная намагниченность, рассчитанная с использованием формулы [5] по величине резонансного поля, найденного по спектрам ферромагнитного резонанса.

Таким образом, введение в электролит нанодобавок различного поверхностного состава позволяет получать никелевые покрытия с различными магнитными характеристиками.

### Литература

1. Электролитическое осаждение сплавов: сб. / ред. Аверкин В.А. – М.: Машгиз, 1961. – 216 с.
2. Наумов Л.В. Разработка технологических процессов формирования покрытия сплавом кобальт-никель в магнитном поле и при вибрации катода: автореф. на соиск. ученой степ. канд. техн. наук: 05.02.01 – материаловедение (по отраслям) – Пенза, 2007. – 24 с.
3. Спольник А.И., Волчок И.В., Калиберда Л.М., Чегорян М.А. // Доповіді Національної академії наук України. – 2009. – № 11. – С. 78-81.
4. Чиганова Г.А., Мордвинова Л.Е. // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 7. – С. 801-805.
5. Киттель Ч. Физика твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.

## АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ НАНОАЛМАЗАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Г.А. Чиганова\* \*\*, Т.И. Петрова\*

\*Сибирский федеральный университет,

\*\*Отдел физики нанофазных материалов Красноярского научного центра СО РАН, Красноярск

e-mail: chiganov@akadem.ru

Исследования адсорбции катионов никеля и меди из растворов их соединений различных концентраций актуальны для применения наноалмазов (НА) в качестве адсорбентов, получения каталитически активных катионзамещенных форм НА [1] и ряда других технологических процессов, в частности использования добавок НА в электролитах никелирования и меднения для композиционных гальванических покрытий [2]. Поверхностный состав НА, определяющий их адсорбционную активность, зависит от условий получения НА, включающего извлечение из продуктов детонационного синтеза, что объясняет различие экспериментальных данных по адсорбции катионов металлов, приводимых разными авторами. Так, согласно [3] максимальное количество адсорбированного никеля на НА составляет 6 мг/г (0,1 ммоль/г), по данным [4] сорбции катионов никеля на НА не наблюдается. Для адсорбции меди на НА в [4] приводятся величину 0,15 ммоль/г, по оценке [5] максимальное количество 4 иона меди на одну наночастицу размером 4–5 нм, т.е. 0,23–0,32 ат/нм<sup>2</sup>.

Объектом наших исследований являлись НА, полученные при детонации сплава тринитротолуола и гекогена и очищенные от неалмазного углерода по способу [6] (ТУ 3974-001-10172699-94). Поверхность таких НА характеризуется значительным количеством протоногенных групп (в среднем 3,25 мкг-экв/м<sup>2</sup>), из которых преобладают наиболее сильноокислотные карбоксильные группы: 2,14 мкг-экв/м<sup>2</sup> (1,3 группы/нм<sup>2</sup>). Такой поверхностный состав предполагает повышенные ионообменные и адсорбционные свойства НА по отношению к катионам металлов. Для определения адсорбированного количества никеля и меди точную навеску порошка НА вносили в растворы хлоридов никеля и меди, диспергировали ультразвуком, после достижения адсорбционного равновесия (2 часа стояния) наноалмазы отделяли от дисперсионной среды. Концентрацию хлоридов никеля и меди в растворах до и после контакта с НА определяли методом спектрофотометрии (КФК-ЗКМ).

Установлено, что количество адсорбированных из растворов хлорида никеля ионов увеличивается с ростом концентрации NiCl<sub>2</sub> в интервале 0,025÷0,225 моль/л. В условиях эксперимента не достигнут выход кривой зависимости величины адсорбции ионов никеля от концентрации растворов на насыщение, максимальная величина адсорбции составила 0,53 ммоль/г (или 1,14 ат/нм<sup>2</sup>), что несколько ниже содержания наиболее сильноокислотных карбоксильных групп на поверхности НА.

Зависимость величины адсорбции ионов меди на поверхности НА от концентрации растворов хлорида меди носит немонотонный характер. Результаты измерений рН растворов хлоридов меди и суспензий НА в этих растворах позволяют полагать, что основной причиной такого характера зависимости является возрастание кислотности среды вследствие гидролиза ионов меди, что затрудняет депротонизацию поверхностных групп НА. В отличие от ионов никеля константа гидролиза ионов меди значительно выше: рK<sub>1</sub> = 7,5 по данным [7] или 9,0 по данным [8] по сравнению с величиной рK<sub>1</sub> для ионов никеля, составляющей 10,92 или 10,64 [9], что и объясняет существенное отличие влияния концентрации растворов на величину адсорбции ионов. Максимальное количество адсорбированной меди составило 0,6 ммоль/г или 1,29 ат/нм<sup>2</sup>, что практически соответствует содержанию сильноокислотных карбоксильных групп на поверхности НА.

Полученные в эксперименте значения максимальных адсорбированных количеств никеля и меди значительно превышают приведенные для НА в [3–5] величины, как и данные для детонационных алмазов, полученных из коллоидного графита: 0,5 ат/нм<sup>2</sup> для никеля и 0,62 ат/нм<sup>2</sup> для меди [10].

### Литература

1. Чиганова Г.А., Чульмякова Д.А., Мордвинова Л.Е., Петрова Т.И. // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – №2. – С. 188–192.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. –344 с.
3. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. // Электроника и связь. Тематический вып. «Электроника и нанотехнологии». 2010. С. 34–37.
4. <http://him42.ru/almaz.htm>
5. Волгаев А.С., Осипов В.Ю., Shames A.I. и др. // Труды шестой международной конференции «Оптика-2009». СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. С.391–394.
6. Чиганов А.С., Чиганова Г.А., Тушко Ю.В., Ставер А.М. / Патент РФ №2004491, МКИ С 01 В 31/06 // Б.И. 1993. № 45–46. С. 85.
7. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. –192 с.
8. Paulson A.J., Kester D.R. // J. Solut. Chem. – 1980. – V. 9. – P. 269–277.
9. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука, 1966. –192 с.
10. Рогачева А.И., Бреусов О.Н., Дробышев В.Н. и др. // IV Всесоюзное совещание по детонации: Сб. докл. Черноголовка, 1988. –Т. 1. – С. 26–32.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

О.В. Белоусов<sup>1,2</sup>, А.В. Сиротина<sup>2</sup>, Р.В. Борисов<sup>1</sup>, Н.В. Гризан<sup>2</sup>, Е.В. Фесик<sup>3</sup>, Г.Д. Мальчиков<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева, г. Самара, Россия  
e-mail: ov\_bel@icct.ru

Неослабевающий интерес физиков, химиков, материаловедов и исследователей из смежных областей к изучению высокодисперсных порошков благородных металлов обусловлен наличием у них особых свойств, отличных от аналогичных макрообъектов. Биметаллические частицы благородных металлов в ряде случаев более эффективны по сравнению с монометаллическими аналогами. Катализаторы на их основе используют для решения проблем очистки воздуха, снижения температуры выгорания автомобильных газов и очистки водорода для топливных элементов. Уникальные возможности практического применения нанокристаллических порошков на основе благородных металлов обусловлены, прежде всего, их структурной, фазовой и химической устойчивостью [1-2].

На сегодняшний день существует достаточно много подходов к синтезу высокодисперсных порошков на основе благородных металлов, различного химического и фазового состава [3-4]. Одним из наиболее широко распространенных и эффективных способов получения – восстановление благородных металлов из водных растворов их комплексных соединений. Однако для кинетически инертных соединений, например, хлоридных или аммиачных комплексов родия или иридия, при обычных условиях процесс восстановления трудно реализуем. Проведение процессов в гидротермальных, автоклавных условиях позволяет снять кинетические затруднения вышеупомянутых процессов. С другой стороны автоклавные технологии позволяют реализовать целенаправленное варьирование структурными характеристиками при формировании нанокристаллических фаз на основе благородных металлов [5-7]. Кроме того, применение автоклавных технологий при получении и исследовании свойств соединений благородных металлов, отличающихся своей инертностью, весьма привлекательно по ряду причин, а именно, экологической безопасности процессов, эффективности использования реагентов.

Цель работы заключалась в исследовании физико-химических закономерностей формирования нанофаз на основе благородных металлов, в автоклавных условиях в кислых и аммиачно-щелочных средах.

Эксперименты в гидротермальных условиях проводили лабораторных кварцевых и во фторопластовых автоклавах, в диапазоне температур 100 – 190°C.

Строение твердой фазы методами рентгеновской дифракции, электронной просвечивающей микроскопии и газовой адсорбции. Рентгеновские дифракционные данные твердой фазы получены на

порошковом дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD. Микроструктурные характеристики материалов определяли с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда. Полнопрофильное уточнение проводилось методом минимизации производной разности. При моделировании профиля рентгенограммы использовали функцию TCH-pseudo-Voigt, которая позволяет учитывать влияния на форму пиков приборной составляющей, микронапряжений и размера кристаллитов. Для определения приборного уширения использовалась рентгенограмма крупнокристаллического образца корунда.

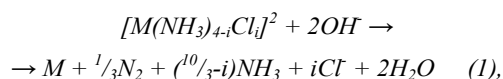
Адсорбционные измерения проводили на приборе ASAP 2420 фирмы Micromeritics Instrument Corporation (США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Расчет удельной площади поверхности проводили по изотермам адсорбции по методу БЭТ.

Химический состав твердой фазы находили путем растворения навески порошка с последующим анализом на соответствующие элементы на атомно-абсорбционном спектрофотометре А Analyst-400 (Perkin Elmer).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены с помощью JEOL JEM-2100, укомплектованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments Inca TEM 250 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Содержание комплексных соединений металлов в растворе определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии (А Analyst-400, Perkin Elmer) с электротермическим атомизатором и спектрофотометрии (Shimadzu UV-300). Количество твердой фазы определяли весовым анализом.

Аммиачный термолиз галогеноаммиачных комплексов из щелочных растворов в автоклавных условиях описывается уравнением (1)



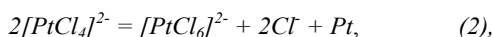
где  $M$  – металлы: Pt, Pd, Au, Ir, Rh, Ag и др.

Состояние твердой металлической фазы (порошок; зеркало; губка, мелковзвешенная в растворе; рыхлое или плотное покрытие на подложках) зависит от состава и строения исходных комплексов, состава и pH раствора, температуры, времени, перемешивания и пр. В зависимости от условий, в системе проявляются преимущественные маршруты, приводящие к металлической фазе. Необратимое восстановление аммиачных комплексов реализовано

для платины, палладия, родия, рутения, кобальта, никеля и пр.

Необратимое восстановление внутрисферным аммиаком до металла аминоккомплексов металлов платиновой группы, а также кобальта, никеля, меди, золота в автоклавных условиях в щелочных растворах открывает широкие возможности нанесения каталитически активными центрами различные типы носителей, например,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и пористые углеродные материалы.

Целенаправленное варьирование структурными характеристиками металлов платиновой группы в солянокислых растворах весьма перспективно в плане их функционального применения, так используя диспропорционирование платины (II) по степеням окисления (2)

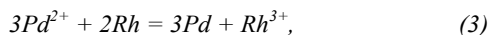


можно менять в широких пределах размеры частиц металлической платины меняя соотношение концентраций платины (II) и (IV), и соответственно изменяя направление реакции (2).

Применение автоклавных технологий оказалось весьма перспективным для плавного управления дисперсностью таких металлов как палладий и родий.

Применение реакций контактного обмена позволяет получать перспективные биметаллические частицы благородных металлов типа «ядро-оболочка» различной фазовой структуры (твердые растворы и (или) механические смеси).

Так использование в реакции (3)



родия(0) имеющего монокристаллическую структуру (рис. 1)

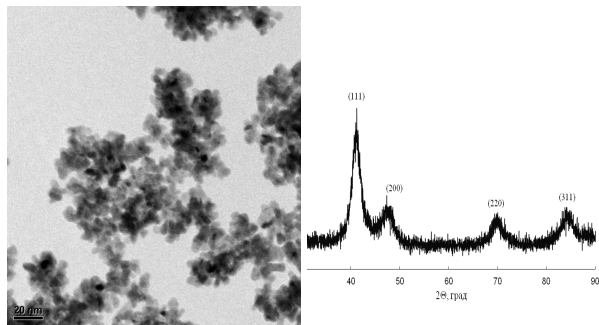


Рисунок - Фрагмент электронно – микроскопического изображения и рентенограмма исходной родиевой черни

приводит к образованию твердого родий-палладиевого раствора замещения.

Таким образом, в результате проведенных исследований процессов восстановления благородных металлов из солянокислых растворов их комплексных соединений металлами платиновой группы, имеющими меньший стандартный окислительно-восстановительный потенциал, установлено, что твердые растворы замещения формируются в том

случае, когда скорости реакции восстановления и процессов укрупнения обоих металлов близки.

Перечисленные экспериментальные факты в настоящей работе иллюстрируют возможности автоклавных технологий для синтеза благородных нанометаллов, в широких интервалах дисперсности, различного структурного и фазового составов.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта № 89.

### Литература

1. Ершов, Б.Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).-2001.-Т. XLV, № 3.-С. 20-30.
2. Thompson D. // Platinum metals review. 2004. - V. 48.- №4. - P. 169-172.
3. Губин С.П. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева).- 2006. -Т. L- № 4. - С. 46-54.
4. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // Успехи химии.- 2004.- Т.73. - №9. - С. 974-998.
5. Белоусов О.В., Коваленко Н.Л., Дорохова Л.И., Чумаков В.Г. // Журн. неорган. химии.- 2001.- Т. 46. - Вып 4.- С. 684-688.
6. Заражевский В.И., Гребнев В.В., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д. // Журнал общей химии. 2008. Т.78. - Вып.11. - С.1761–1763.
7. Belousov O.V., Belousova N.V., Sirotina A.V., Solovyov L.A., Zhyzhaev A.M., Zharkov S. M., Mikhlin Y.L. // Langmuir. – 2011. - Vol. 27/ - Issue 18 P. 11697–11703.

## POSSIBILITY OF DETERMINING OF SIZES OF NANOOBJECTS IN POROUS CATALYSTS AND ADSORBENTS ON A METHOD OF PAS

*V.I.Grafutin, O.V.Ilyukhina, E.P.Prokopyev, S.P.Timoshenkov*

Research Center "Kurchatov Institute". Federal official body of the "State Research Center of Russian Federation - Institute of Theoretical and Experimental Physics." FGBU "SSC RF – ITEP  
str. B.Chermushkinskaya, 25, Moscow, Russia, 117218.  
eugene.prokopyev@mail.ru

It is known [1] that the positrons are effectively probing the free volume of nano-objects with dimensions in the angstrom and nanometer ranges in metals and alloys, and semiconductors and porous systems. Of particular importance is the possibility of determining the size of nano-objects in porous catalysts and adsorbents in projects of catalytic reactors. This requires comprehensive studies of the defect and porous structure of catalysts materials containing nanometer-sized cavity (vacancies, vacancy clusters, pores) using different methods of positron annihilation spectroscopy (PAS). This will set the connection between the experimentally measured parameters of the annihilation spectra and characteristics nanoobjects (type, size, concentration) in these materials. The behavior of nanometer objects is very important. Performing this kind of research will contribute to the accumulation of basic knowledge about porous structure of catalysts materials, development of theoretical models describing the properties and behavior of nanoscale defects. It is shown that one of the most effective methods for determining the average size  $\bar{R}$  of cylindrical and spherical nano-objects (the free volume of pores, cavities, voids, etc.), their average values of concentration  $\bar{N}$  and chemical composition at the site of positron annihilation in porous systems and some of the defective materials (and in a large number of technologically important materials and in porous catalysts and adsorbents) is a method of positron annihilation spectroscopy (PAS) [1-3]. This allows to

determine the average values  $\bar{V}_{rad} = (4/3)\pi\bar{R}^3\bar{N}$  of percentage of free space formed in porous catalysts and adsorbents of catalytical technology in their operation. We discuss the idea of searching for correlations between the values  $\bar{V}_{rad} = (4/3)\pi\bar{R}^3\bar{N}$  and mechanical and catalytical properties of materials, for example, their values of selectivity and catalytic activity. A brief review of experimental studies of nano-objects in porous materials of various grades are used as structural materials in modern porous catalysts and adsorbents may confirm these assumptions. An important role is played by the experimental methods for determining of properties porous catalysts and adsorbents. Particular importance is the search for critical defects, strongly violating the mechanical and catalytical properties.

### References

1. V.I. Grafutin, E.P. Prokopyev, V. Krschak etc. // Physics of Atomic Nuclei, 2011, vol.74. № 2. S.195-206.
2. V.I. Grafutin, O.V. Ilyukhina, G.G. Myasishcheva etc. // Physics of Atomic Nuclei, T.72. № 10. 2009. C.1730-1739.
3. E.P. Prokopyev. Development of methods of positron annihilation spectroscopy to determine the size of nano-objects in porous systems, defective materials and nanomaterials. Hauchnaya Online Library : <http://www.portalus.ru/modules/science/data/files/prokopyev/Prokopyev-pos-Report.doc>



## ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СКВОЗНОЙ ТРЕХСЛОЙНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ НА КРЕМНИИ

В.А. Юзова, М.А. Герасимова, Ф.Ф. Меркушев, А.Е. Крум

Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: yuzovav@yandex.ru

Современная микросистемная техника остро нуждается в новых стабильно работающих источниках питания, обладающих малыми удельными мощностями, приходящимися на единицу объема, веса и толщины элемента. Важным параметром является экологическая безопасность. Такими характеристиками обладают микротопливные элементы (МТЭ), которые в настоящее время рассматриваются в качестве альтернативы литий-ионным батареям. МТЭ работают в диапазоне малых мощностей, от десятых долей ватта до десятков ватт. Теоретический предел удельной энергоемкости МТЭ составляет 1300 Вт·ч/кг вместо 100–200 Вт·ч/кг для современных литий-ионных аккумуляторов [1].

Топливный элемент — электрохимическое устройство, подобное гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне [2] — в отличие от ограниченного количества энергии, запасенного в гальваническом элементе или аккумуляторе. В качестве топлива в МТЭ чаще всего используется водород. Применяют также метанол или этанол.

Работа микротопливного элемента заключается в том, что фактически внутри элемента происходит сжигание топлива и непосредственное превращение выделяющейся тепловой энергии в электрическую энергию. При прямом сжигании топлива оно окисляется кислородом, а выделяющееся при этом тепло идет на совершение полезной работы. В топливном элементе, как и в аккумуляторах, реакции окисления топлива и восстановления кислорода пространственно разделены, и процесс «сжигания» протекает, только если элемент отдает ток в нагрузку (рисунок 1) [1].

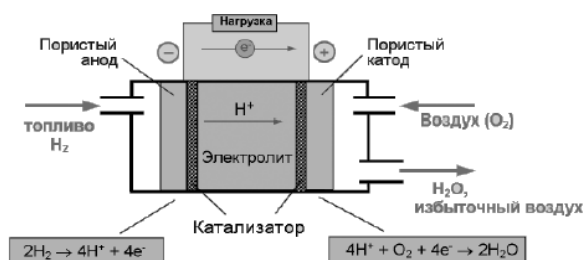


Рисунок 1 — Схема работы водородного топливного элемента

Попадающий на пористый анод элемента водород разлагается под действием катализатора на электроны и положительно заряженные ионы водорода H<sup>+</sup>. Затем в действие вступает специальная мембрана, исполняющая здесь роль электролита в обычном аккумуляторе. В силу своего химического состава она пропускает через себя протоны, но задерживает электроны. Таким образом, скопившиеся

на аноде электроны создают избыточный отрицательный заряд, а ионы водорода создают положительный заряд на катоде.

Из рисунка 1 понятно, что при создании МТЭ важна его центральная часть — мембранно-электродный блок (МЭБ). МЭБ представляет сборку пористых проводящих ток электродов, выполняющих также роль газотранспорта и протонпроводящей полимерной мембраны, которая является электролитом. Большинство МТЭ выполнены не по кремниевым технологиям, хотя имеются все предпосылки создания как МЭБ, так и других элементов, например, методами микромеханики, различных видов анизотропного и «сухого» травления, на единой кремниевой пластине. Имеются сведения об изготовлении микронасосов для перекачки воды с катода на анод и сепараторов газ – жидкость на кремниевых пластинах [3].

Пример использования кремниевой технологии при формировании МЭБ приведен на рисунке 2 [1].

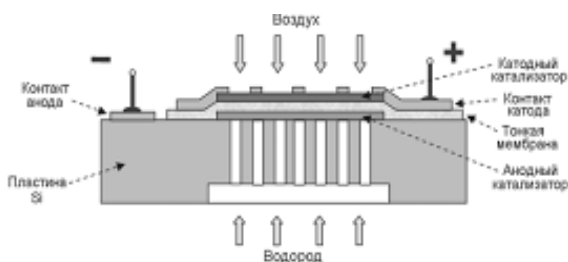


Рисунок 2 — Схематическое изображение структуры МЭБ с анодом из пористого кремния

Несущим каркасом и одновременно анодным электродом этой конструкции служит пластина кремния, в которой имеется пористая область со сквозными порами (размер пор ~1 мкм). С нижней стороны, под пористой областью, вытравливается углубление, куда подается водород от источника. На поверхность пористой области наносится анодный катализатор — расширенный активный слой, содержащий наноструктурированный Pt катализатор. Далее на поверхность методом полива наносится тонкая (30–40 мкм) протонпроводящая мембрана, которая электрически изолирует анод от катода. Затем наносится катодный катализатор и изготавливается металлический контакт к катоду. Однако, в приведенной конструкции МЭБ не является монолитным.

Авторами [4] предложена монолитная конструкция МЭБ на основе единой кремниевой пластины. В такой конструкции каркас МЭБ выполнен на основе трехслойной структуры с различной пористостью (рисунок 3). Наружные макропористые (по существующей классификации пористый кремний подразделяется на микропористый с размерами пор R <

2 нм, мезопористый  $2 \text{ нм} < R < 50 \text{ нм}$  и макропористый  $R > 50 \text{ нм}$  [5]) слои играют роль электродов и обеспечивают функции газотранспорта. Внутренний мезопористый слой создает электроизоляцию между анодом и катодом, а также служит основой для формирования ионно-обменной мембраны. Такая структура получена в [4] фотоэлектрическим травлением одной из сторон кремневой пластины при подсветке обратной стороны и изменяющихся технологических режимах. Для получения сквозной пористой структуры монокристаллический кремний удалялся механическим шлифованием или химическим травлением. Естественно, что при осуществлении такой технологии получить одинаковую структуру макропористых слоев очень сложно. Кроме того, операция удаления монокристаллического слоя требует дополнительного времени и сопряжена с неизбежностью засорения пор.

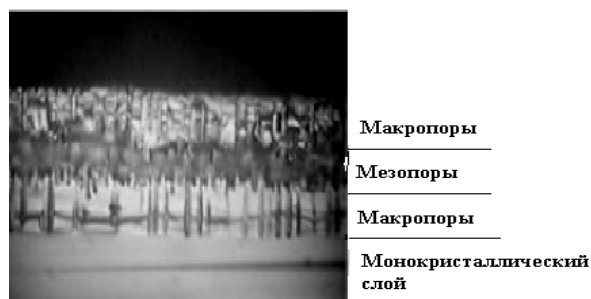


Рисунок 3 – Трехслойная структура пористого кремния на монокристаллической пластине

В настоящей работе сообщается о попытке технологической реализации изготовления монолитного каркаса МЭБ на пластине монокристаллического кремния толщиной 500 мкм, в частности о разработке технологии изготовления на такой пластине сквозной трехслойной структуры: макропористый – мезопористый – макропористый слои без применения операций удаления монокристаллического слоя и проводится исследование люминесцентных свойств полученной структуры.

Трехслойную структуру формировали на полированной с обеих сторон пластине монокристаллического кремния (100) толщиной 500 мкм ( $n$ -тип,  $\rho = 8\text{--}10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Электрохимическое травление пластины проводили одновременно с двух сторон в ячейке (рисунок 4) при освещении торца пластины лампой накаливания мощностью 250 Вт с расстояния 20 см. Такое освещение образца на наш взгляд обеспечивает равные условия инжекции дырок на обе стороны кремневой пластины.

Травление осуществляли в два этапа:

- в водном растворе плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HF} = 1:1$ ) в течение 140 мин. при плотности тока  $40 \text{ мА}/\text{см}^2$ ;

- в водно-спиртовом растворе плавиковой кислоты ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:1$ ) в течение 60 мин. при плотности тока  $10 \text{ мА}/\text{см}^2$ .

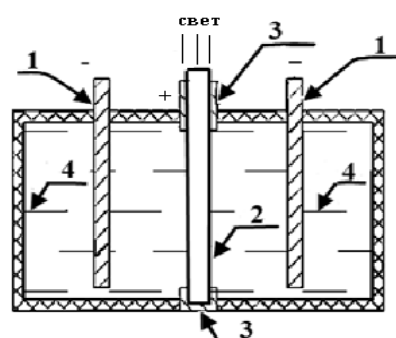


Рисунок 4 – Схема ячейки для электрохимического травления кремния: 1 □ катоды, 2 □ пластина кремния (анод), 3 □ омический контакт, 4 □ электродит

Указанные режимы позволили сформировать сквозную пористую структуру (рисунок 5). Диаметр пор в макропористых крайних слоях лежал в пределах от 1 мкм до 5 мкм, а в мезопористом слое составлял десятки нанометров. При этом сквозная пористая трехслойная структура занимала всю толщину образца кремния, а монокристаллический слой отсутствовал. Толщину слоев можно варьировать изменением времени травления на каждом этапе.

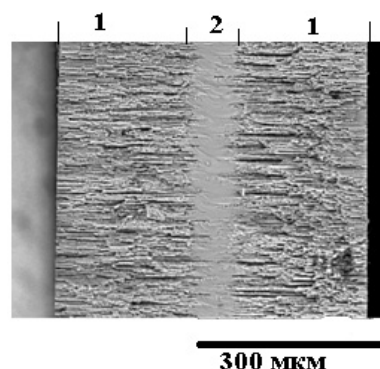


Рисунок 5 – Трехслойная наноструктура пористого кремния: 1 – макропористые слои, 2 – мезопористый слой

Электронно-микроскопические исследования (не приведены) обеих поверхностей и сколов не выявили каких-либо различий в структуре макропористых слоев. Известно, что люминесценция пористого кремния является крайне чувствительной к изменению свойств его поверхности [6]. Поэтому были исследованы спектры фотолюминесценции, зарегистрированные на спектрофлуориметре Fluorolog 3-22 (Horiba Jobin Yvon, Франция) при возбуждении ксеноновой лампой (450 Вт) в непрерывном режиме со свечением в диапазоне 300–900 нм. Измерение спектров производилось с передней поверхности образца под углом  $60^\circ$  к возбуждающему излучению и ширине щели 1,5 мм.

Максимум у спектров фотолюминесценции  $S$ -полосы пористого кремния при комнатной температуре может двигаться в широком интервале длин волн: 400-730 нм при фотохимическом и 780-860 нм

химическом травлении [6]. На рисунках 6 и 7 представлены спектры фотолюминесценции обеих сторон образца (полученной структуры) при возбуждении на 280 нм и 300 нм соответственно.

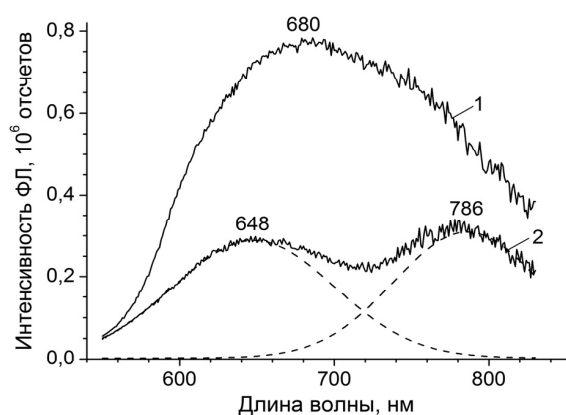


Рисунок 6 – Спектры фотолюминесценции при возбуждении сторон 1 и 2 трехслойной структуры светом с длиной волны 280 нм

Видно, что характер спектров, полученных с разных сторон трехслойной структуры, отличается. В отличие от стороны 1, спектр фотолюминесценции, зарегистрированный со стороны 2, характеризуется двухполосной структурой, которая хорошо описывается двумя гауссовыми контурами (пунктирные линии на рисунках 6 и 7).

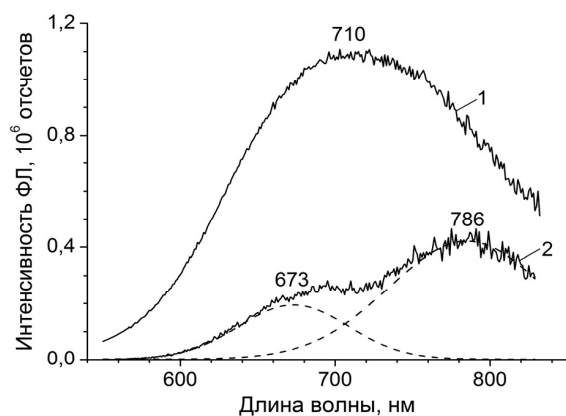


Рисунок 7 – Спектры фотолюминесценции при возбуждении сторон 1 и 2 трехслойной структуры светом с длиной волны 300 нм

С увеличением длины волны возбуждения наблюдается перераспределение этих двух максимумов: интенсивность длинноволнового контура растет, а коротковолнового контура падает. При этом наблюдается красное смещение только для коротковолнового максимума. Следует отметить, что интенсивность фотолюминесценции со стороны 2 была всегда ниже, чем со стороны 1 исследуемого образца. При возбуждении на 337 нм двухполосная структура спектра, полученного на стороне 2, исчезает (не приводится). Аналогичные тенденции наблюдались в работе [7], где наличие двухполосной

структуры спектров фотолюминесценции объясняется существованием двух типов центров люминесценции в слоях  $\text{SiO}_x$ , покрывающих наноразмерный кремний в пористом кремнии.

Известно, что пористый кремний представляет собой достаточно сложную многофазную систему. Он включает в себя нанокристаллический кремний, различные формы аморфного и разупорядоченного кремния, дефектные оксиды  $\text{SiO}_x$ , стехиометрический диоксид кремния, фтор и водород. В работе [8] показано, что увеличение относительного содержания аморфного кремния и дефектных оксидов приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции. Следует предположить, что одна из сторон полученной нами трехслойной структуры оказалась окисленной в большей степени, несмотря на одинаковые размеры пор. С другой стороны, при получении спектров мы могли попасть на участки поверхности с разным окислением. Для однозначной интерпретации полученных результатов требуются дополнительные исследования.

На рисунке 8 приведены сравнительные спектры испускания фотолюминесценции, полученные при возбуждении одной области стороны 1 светом с длинами волн 280, 300 и 337 нм. На этом рисунке отчетливо виден сдвиг максимума интенсивности в коротковолновую область с уменьшением длины волны возбуждающего света. Сдвиг спектра в коротковолновую область свидетельствует или об испускании квантов света более мелкими нанокристаллами кремния [9], или перераспределением нанокристаллической и аморфной фаз в пористом кремнии [8].

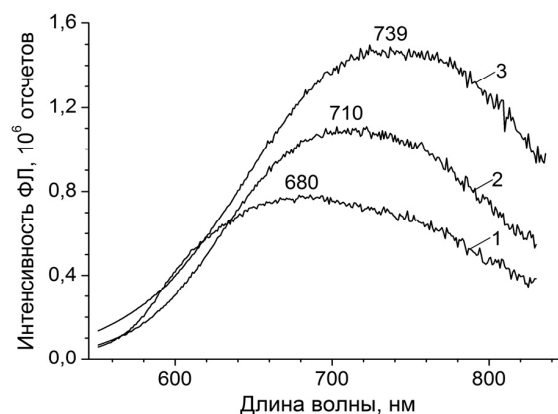


Рисунок 8 – Спектры фотолюминесценции стороны 1 трехслойной структуры при возбуждении светом с длиной волны: 1 – 280 нм, 2 – 300 нм, 3 – 337 нм

Действительно, с уменьшением длины волны возбуждения растет энергия света, проникающего вглубь пористого слоя, и в спектры фотолюминесценции будут давать вклад более глубокие пористые слои. Для однородных объемных образцов спектр испускания обычно не зависит от длины волны возбуждения [10]. Зависимость спектра от длины возбуждения может говорить о неоднородности свойств по толщине пористого слоя.

Попытаемся разобраться, что происходит в жележащих макропористых слоях. Сдвиг спектров произошел из-за изменения структуры, т.е. кремниевые кристаллиты стали мельче, как это объясняется в [9], или произошло перераспределение нанокристаллической и аморфной фаз. При длительном процессе травления (суммарное время травления составляет 200 мин.) на поверхности трехслойной структуры кремний более аморфизирован, чем на глубине. Но тогда должна была снизиться и интенсивность фотолюминесценции при больших длинах волн возбуждения, чего не наблюдается (рисунок 8). Следовательно, более вероятным является изменение величины нанокристаллов кремния по толщине пористого слоя. Большие нанокристаллы находятся на поверхности трехслойной структуры. Это может быть связано с растворением в ходе анодного травления наиболее мелких кристаллов на поверхности образца при их соприкосновении с электролитом [9]. Данное обстоятельство следует учитывать при формировании пористых электродов монолитных мембранно-электродных блоков кремниевых МТЭ, например, при их легировании для увеличения электропроводности.

Таким образом, получена сквозная трехслойная структура макропористый – мезопористый – макропористый кремний на кремниевой пластине новым методом. Отличие разработанной технологии заключается в том, что травление кремния производится на большую глубину одновременно с двух сторон кремниевой пластины, а это дает возможность избежать дополнительных операций удаления монокристаллического слоя.

Исследована однородность оптических свойств внешних макропористых слоев по спектрам фотолюминесценции.

Экспериментально показано коротковолновое смещение максимума спектра испускания фотолюминесценции и снижение его интенсивности в зависимости от уменьшения длины волны возбуждения (глубины проникновения излучения в пористый

слой). Сделана попытка связать оптические свойства со структурой макропористых слоев. Смещение спектра в сторону больших длин волн говорит об увеличении нанокристаллов кремния, например, за счет травления мелких кристаллов при контакте с электролитом. Следовательно, в глубине слоя нанокристаллы имеют меньший размер, чем на поверхности.

По спектрам фотолюминесценции, полученным на разных сторонах образца, однозначного вывода об однородности макропористых слоев, сформированных в одинаковых технологических режимах, получить не удалось.

Авторы благодарят за помощь в электронно-микроскопических исследованиях инженера Центра коллективного пользования Кожурина А.Н.

#### Литература

1. Забродский А.Г., Гуревич С.А., Кожевин В.М. и др. //Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 46. – № 2. – С. 54–59.
2. ГОСТ 15596-82. Источники тока химические. Термины и определения. – М.: Издательство стандартов, 2005. – 15 с.
3. Yao S.-C., Tang X., Hsieh C.-C. et al. // Energy. – 2006. – V. 31. – № 5. – P. 636–649.
4. Астрова Е.В., Нечитайлов А.А., Забродский А.Г. // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 46. – № 2. – С. 60–65.
5. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W. et al. // Pure Appl. Chem. 1994. – V. 66. – P. 1739–758.
6. Canham L. (ed.) Properties of porous silicon. – London: INSPEC, 1997.
7. Duan J.Q., Yao G.Q., Song H.Z. et al. // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78. – P. 478-480.
8. Леньшин А.С., Кашкаров В.М., Турищев С.Ю. и др. // ПЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 17. – С. 1–8.
9. Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. // ФТП. – 2010. – Т. 44. – № 12. – С. 1636–1639.
10. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 496 с.

# НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ОКСИДНЫЕ МАТРИЦЫ

*Н.К. Еременко, И.И. Образцова, Г.Ю. Сименюк*

Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН, 650000, Кемерово, пр-т Советский, 18,  
e-mail: [iuxm@yandex.ru](mailto:iuxm@yandex.ru)

Нанесенные наноразмерные палладиевые катализаторы находят широкое применение в различных процессах тонкого органического синтеза. Значительный научный и практический интерес представляет разработка и исследование высокоэффективных и селективных катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений [1 - 4] в соответствующие амины, которые находят широкое применение в производстве красителей, машиностроении, фармакологии и т.д. В основном, в реакциях гидрирования используются нанесенные палладиевые катализаторы [5 - 8]. Тем не менее, многие вопросы, касающиеся влияния природы, структуры носителя и состава катализатора на каталитическую активность до сих пор остаются актуальными и требуют дальнейшего изучения.

В настоящей работе основное внимание уделялось исследованию влияния природы матрицы, условий получения и процентного содержания палладия в катализаторах на каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола молекулярным водородом на палладиевых и палладий-никелевых катализаторах, нанесенных на различные носители: нанодиаз (НА), силикагель и оксиды металлов (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>).

## Экспериментальная часть

Приготовление нанесенных палладиевых катализаторов проводили восстановлением K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> различными восстановителями (гидразином и аскорбиновой кислотой – при комнатной температуре, муравьиной кислотой при температуре 30-40°C и глюкозой при температуре 60-70°C) по следующей методике: к раствору соли палладия добавляли носитель, тщательно перемешивали при комнатной температуре в течение 1 часа, затем вводили восстановитель, нагревали до температуры реакции и выдерживали при этой температуре до полного восстановления соли палладия, затем нагрев прекращали и тщательно перемешивали еще в течение часа для равномерного распределения палладия на поверхности носителя.

Катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

В качестве модельной была выбрана реакция гидрирования нитробензола в анилин молекулярным водородом. Каталитические исследования проводили в статической системе при постоянном давлении: катализатор и другие реагенты помещали в термостатируемый стеклянный реактор с магнитной мешалкой, реактор герметично соединяли с термостатируемой бюреткой при атмосферном давлении. За ходом реакции следили по изменению объема водорода V(H<sub>2</sub>) в измерительной системе через опре-

деленные промежутки времени  $\tau$ . Прекращение поглощения водорода свидетельствовало об окончании реакции.

Все исследования проводились в одинаковых условиях: температура реакции 60°C, давление атмосферное, растворитель – этанол, навеска катализатора 200 мг, количество нитробензола 0,3 мл.

## Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния природы носителя на каталитические свойства палладия в качестве носителя использовали нанодиаз (НА), силикагель и оксиды металлов (кальция, магния, алюминия, цинка, циркония) с различной удельной поверхностью. Для изучения влияния диспергирования палладия на матрице на каталитическую активность было проведено сопоставление с палладиевой чернью. Результаты представлены на рис. 1.

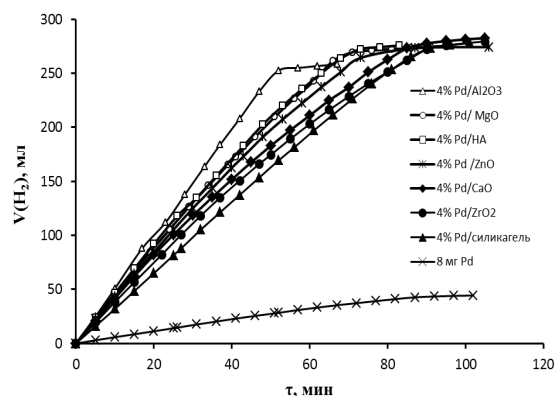


Рисунок 1 – Кинетические кривые гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на различные носители.

Очевидно, что все нанесенные катализаторы оказались более активными, чем палладиевая чернь, что согласуется с результатами работ других авторов [5, 6, 9-11]. На основании полученных данных были рассчитаны скорости гидрирования нитробензола (табл.3).

Видно, что природа матрицы не оказывает существенное влияние на каталитическую активность, так как при уменьшении удельной поверхности от оксида алюминия до оксида циркония в 27,4 раза, скорость реакции уменьшается в 1,3 раза. Это обусловлено тем, что для наночастиц палладия и субстрата (нитробензола) могут оказаться недоступными поры носителя, на которых может адсорбироваться азот.

Кроме того было исследовано влияние природы восстановителя, используемого для получения нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> палладиевых катализаторов, на их активность. Катализаторы получали восстановлением K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> гидразином, аскорбиновой кислотой

(АК), муравьиной кислотой (МК) и глюкозой. Результаты представлены на рис. 2.

Таблица - Влияние природы матрицы на каталитическую активность палладиевых катализаторов (содержание палладия в катализаторах – 4%).

Носитель	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /Г	W, $\frac{\text{лH}_2}{\text{г Pd} \cdot \text{мин}}$
-	-	0,072
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	110	0,616
MgO	43	0,541
CaO	12	0,490
ZnO	10	0,518
ZrO <sub>2</sub>	4	0,467

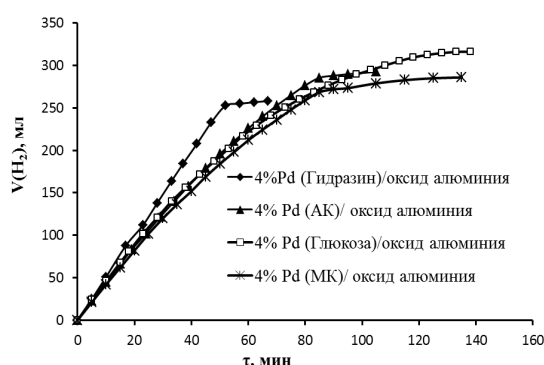


Рисунок 2 – Кинетические кривые гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия. Катализаторы получали восстановлением соли палладия различными восстановителями.

Очевидно, что природа восстановителя также практически не влияет на каталитическую активность. Более высокая активность на катализаторах, полученных восстановлением гидразином, наименьшая – при восстановлении муравьиной кислотой.

Также было исследовано влияние процентного содержания палладия (0,05-4%) на каталитическую активность нанесенных палладиевых катализаторов. Результаты представлены на рис. 3. Так как для всех катализаторов наблюдалась идентичная картина, на рисунке представлены только три системы. Остальные системы расположены в той же области, где системы Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/MgO.

Видно, что для всех систем при содержании палладия 0,1% наблюдается значительное увеличение скорости гидрирования в 6-45 раз в зависимости от носителя, что обусловлено эффектом спилловера водорода [12]. Наибольший эффект наблюдается при использовании носителя электронного типа – оксида цинка.

Снижение активности при концентрации палладия 0,05% обусловлено тем, что, согласно литературным данным [5], для наночастиц палладия с уменьшением размера частиц вначале наблюдается увеличение каталитической активности, до опреде-

ленного размера частиц (~1-2 нм), а затем каталитическая активность резко падает.

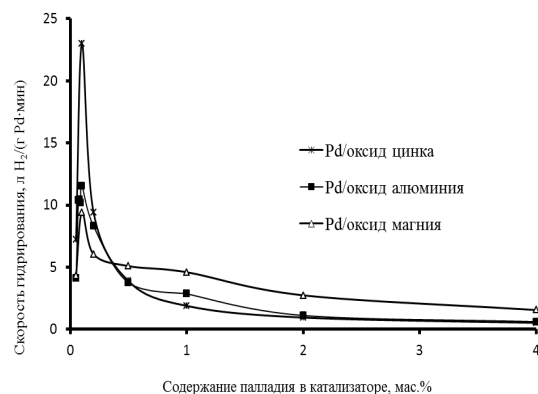


Рисунок 3 – Зависимость скорости гидрирования от содержания палладия в катализаторах, нанесенных на оксидные матрицы. (эффект спилловера).

Установлено, что эффект спилловера водорода наблюдается также на катализаторах, полученных восстановлением K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> различными восстановителями. Результаты представлены на рис. 4. Наибольший эффект наблюдается при использовании в качестве восстановителей глюкозы.

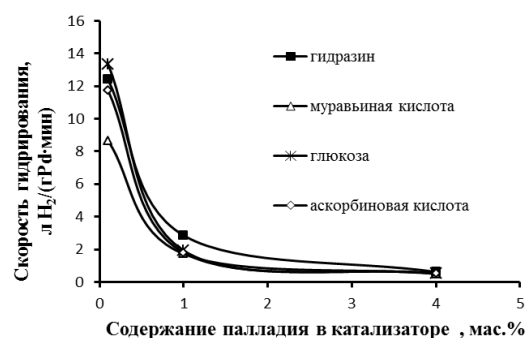


Рисунок 4 – Зависимость скорости гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, нанесенных на оксид алюминия, от содержания палладия в катализаторах. Катализаторы получали восстановлением K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> различными восстановителями.

Максимальный эффект спилловера водорода (увеличение скорости реакции гидрирования в 45 раз) наблюдается при использовании в качестве носителя оксида цинка, в остальных случаях при содержании палладия 0,1% увеличение скорости гидрирования происходит в 6-25 раз, по сравнению с катализаторами, содержащими 4% Pd.

Установлено, что реакция гидрирования нитробензола на нанесенных палладиевых катализаторах является структурно нечувствительной, так как зависимость скорости реакции от матрицы и способа получения катализатора (рис.3,4) слабо выражена. Однако каталитическая активность существенно зависит от концентрации палладия, и для всех систем,

независимо от условий, эффект спилловера наблюдается при одном и том же содержании палладия – 0,1%. Следовательно, при данной концентрации образуются наиболее каталитически активные центры палладия на поверхности носителя.

Большинство исследованных в работе катализаторов по активности практически не уступают известным в литературе катализаторам [9, 11, 13], а в ряде случаев [5, 14, 15] превосходят их по активности и представляют широкие перспективы для использования в промышленности при получении ароматических аминов, в том числе анилина, красителей, ингибиторов коррозии, антидетонационных присадок к моторному топливу, анестезирующих препаратов ряда новокаин-дикаин и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-98001 р\_сибирь\_a).

#### Литература

1. Gelder E. A., Jackson S. D., Lok C. M. // *Catalysis Lettes*. 2002.- Vol. -84.- No. 3-4. - P. 205-208.
2. Чунтян Ву, Дорохов В. Г., Бойко Г. А., Бальжинмаев Б. С., Барелко В. В. // *ДАН*. - 2005. -Т. 402. - № 4. - С. 503–506.
3. Образцова И. И., Ефимов О. А. // *Журнал прикладной химии*. 2004. - Т. 77. - Вып. 3. - С. 517--519.
4. Образцова И.И., Еременко Н.К., Сименюк Г.Ю., Еременко А.Н. // *Естественные и технические науки*. 2010. - № 6. - С.91-94.
5. Комаров А. А. Разработка технологии жидкофазного восстановления нитробензола водородом на высокопористом ячеистом катализаторе. Дисс... канд. техн. наук, Москва, 2005. - 171 с.
6. Семиколонов В. А. Нанесенные металлические катализаторы / В кн.: *Промышленный катализ в лекциях: под ред. А.С. Носкова*. М.: Калвис, 2005.- Вып. 2. - С. 79-115.
7. Образцова И. И., Ефимов О. А., Сименюк Г. Ю., Миньков А.И. // *Труды Междунар. научно-практич. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты»*. Кемерово, 2000. - С. 62-64.
8. Образцова И. И., Еременко Н. К., Велякина Ю. Н. // *Кинетика и катализ*. 2008. - Т.49. - № 3. С. 422-427.
9. Gelder E. A., Jackson S. D., Lok C. M. // *Catalysis Lettes*. - 2002. Vol. 84. - No. 3-4. - P. 205-208.
10. Магдалинова Н. А., Клюев М. В., Вершинин Н. Н., Ефимов О.Н. // *Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2011»*. Москва, 2011. - Т.1. - С. 56.
11. Куш С. Д., Куюнко Н. С., Тарасов Б. П. // *Журнал общей химии*. 2009. - Т. 79.- Вып. 6. - С. 934.
12. Розанов В.В., Крылов О.В.// *Успехи химии*. 1997. - Т.66. - № 2. - С.117-130.
13. Bondar Z., Mallat T., Baiker A. // *Catalysis Lettes*. 1994. - Vol. 26. - P. 61-65.
14. Сивохин В.В., Топкаев Р.Р., Аккужиев С.А. и др. // *Материалы I Международной российско-казахстанской конференции «Химия и химическая технология»*. Томск, ТГУ, 2011. - С.154-157.
15. Козлов А.И., Збарский В.Л. // *Российский химический журнал*. 2006. - Т. 50. - № 3. - С. 131-138.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

*Н.К. Еременко, И.И. Образцова, Г.Ю. Сименюк, А.Н. Еременко*

Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000, Кемерово, пр-т Советский, 18,  
e-mail: [iuxm@yandex.ru](mailto:iuxm@yandex.ru)

Наноразмерные порошки металлов находят широкое применение в электронике, машиностроении и в качестве катализаторов для различных химических процессов. Весьма перспективными в данном отношении являются биметаллические нанопорошки вследствие их более высокой каталитической активности, селективности, а также устойчивости к различным типам дезактивации [1]. Значительный научный и практический интерес представляет разработка и исследование высокоэффективных и селективных катализаторов гидрирования ароматических нитросоединений в соответствующие амины, так как последние находят широкое применение в производстве различных красителей, лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии, стабилизаторов, полиуретанов, антидетонационных присадок к бензинам и моторным топливам и др. [2 - 5].

Основным способом получения ароматических аминов является восстановление соответствующих нитросоединений водородом на палладиевых катализаторах [6 - 7]. В качестве носителей для катализаторов используют различные углеродные носители: активированный уголь [7, 8], углеродное волокно [9], наноалмаз [10, 11], фуллереновую чернь [12], а также различные оксидные, полимерные, стекловолокнистые и другие матрицы [3, 6, 13]. Реакцию гидрирования нитросоединений, как правило, проводят в среде органических растворителей при различных температурах от 20 до 100°C и давлениях водорода от 0,1 до 2 МПа – для палладиевых катализаторов, или при 100-200°C и давлении 0,4-10,0 МПа на никелевых скелетных катализаторах [1]. Изученные палладиевые катализаторы [7-11, 13-15] показывают значительный разброс по удельной активности, который, вероятно, связан с дисперсностью Pd, влиянием промоторов и носителя.

Исследованию биметаллических катализаторов для процессов восстановления нитросоединений в литературе уделено меньше внимания, хотя их актуальность не вызывает сомнения [1, 16-17].

В настоящей работе в качестве катализаторов гидрирования нитробензола молекулярным водородом исследованы различные наноразмерные биметаллические системы (Pd-Ni, Pd-Cu, Pd-Ag).

### Экспериментальная часть

Наноразмерные биметаллические катализаторы получали восстановлением растворов соли палладия  $K_2PdCl_4$  и солей других металлов (сульфата меди, нитрата серебра и хлорида никеля) гидразином. Для каждой биметаллической пары было апробировано четыре методики получения, отличающиеся последовательностью введения и восстановления реагентов, что должно было способствовать получению нанопорошков катализаторов с различной дисперсностью металлической фазы, распределением ката-

литически активных центров, способностью к агломерации, а, следовательно, и каталитической активностью.

Согласно первой методике к раствору соли палладия добавляли раствор соли Cu, Ag, Ni, тщательно перемешивали, нагревали до температуры 70°C, затем вводили гидразингидрат. Реакцию проводили до полного восстановления солей металлов. В результате происходило совместное восстановление солей палладия и другого металла гидразином. По второй методике к раствору соли металла, нагретому до температуры 70°C, добавляли  $N_2H_4 \cdot H_2O$  и перемешивали 15 мин до полного восстановления соли металла. Затем к полученной реакционной смеси приливали раствор соли палладия и перемешивали при данной температуре еще 15 мин. По методике №3, наоборот, вначале восстанавливали соль палладия, а затем соль металла. В результате происходило последовательное восстановление солей палладия и другого металла гидразином. По четвертой методике проводилось раздельное восстановление соли палладия и соли второго металла гидразином в различных емкостях, с последующим объединением реакционных смесей и тщательным перемешиванием для равномерного распределения частиц палладия и второго металла в катализаторе. Содержание палладия во всех биметаллических катализаторах составляло 4 % мас.

Для оценки влияния процентного содержания палладия в катализаторе на каталитические свойства также были приготовлены биметаллические катализаторы Pd-Ag и Pd-Ni с содержанием палладия 10, 30 и 50% и палладиевая чернь.

Кроме того были получены биметаллические катализаторы Pd-Ni на носителе  $Al_2O_3$ .

Катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Реакцию гидрирования нитробензола на биметаллических наноразмерных катализаторах проводили в статической системе при постоянном давлении. Катализатор и другие реагенты помещали в термостатируемый стеклянный реактор с магнитной мешалкой, реактор герметично соединяли с термостатируемой бюреткой при атмосферном давлении. С помощью трехходового крана на бюретке реактор продували сначала аргоном, затем водородом. По изменению объема жидкости в бюретке следили за поглощением водорода во время реакции. Все исследования проводились в одинаковых условиях: температура реакции 60°C, давление атмосферное, растворитель – этанол, навеска катализатора 200 мг, количество нитробензола 0,3 мл.

За ходом реакции следили по изменению объема водорода  $V(H_2)$  в измерительной системе через определенные промежутки времени  $\tau$ . Прекращение



поглощения водорода свидетельствовало об окончании реакции.

### Результаты и их обсуждение

Основное внимание в работе уделялось исследованию влияния природы второго металла (Cu, Ag, Ni) в биметаллической паре и методики приготовления биметаллических систем на их каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола молекулярным водородом.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые гидрирования нитробензола на биметаллических катализаторах, по четырем вышеуказанным методикам. Полный объем поглощенного водорода во всех случаях был практически одинаковым (3 моля водорода на 1 моль нитробензола, следовательно, в ходе реакции преимущественно образуется анилин с селективностью не менее 98%).

Очевидно, что природа металла и методика получения оказывают влияние на каталитические свойства. Наименее активны биметаллические катализаторы, приготовленные по первой методике. В большинстве случаев наиболее активна система Pd-Ni. На основании полученных данных были рассчитаны удельные скорости гидрирования нитробензола для различных систем (таблица 1).

Таблица 1 - Зависимость скорости (W) гидрирования нитробензола на биметаллических катализаторах от методики их приготовления

Биметаллическая система	W, л H <sub>2</sub> /(г Pd·мин)			
	методика приготовления катализатора			
	1	2	3	4
Pd-Cu	0,036	0,057	0,146	0,038
Pd-Ag	0,039	0,061	0,084	0,100
Pd-Ni	0,022	0,461	0,433	0,672

Видно, что для биметаллических систем, полученных по первой методике, катализаторы Pd-Cu и Pd-Ag имеют практически одинаковую активность, система Pd-Ni по первой методике менее активна. Для методик №№ 2-4, наоборот, наиболее активной оказалась система Pd-Ni. В случае систем Pd-Cu и Pd-Ag, полученных по второй методике, также как и по первой методике, наблюдается незначительное отличие в скорости гидрирования. Однако при получении катализаторов по методике № 3 биметаллическая система Pd-Cu активнее, чем Pd-Ag в 1,7 раза; по методике № 4, наоборот, система Pd-Ag активнее системы Pd-Cu в 2,6 раза. Также установлено, что для металлической системы Pd-Cu наиболее активные катализаторы получаются по методике № 3, а для систем Pd-Ag и Pd-Ni – по четвертой методике.

В целом данные каталитические системы можно расположить в ряд Pd-Cu ≤ Pd-Ag << Pd-Ni.

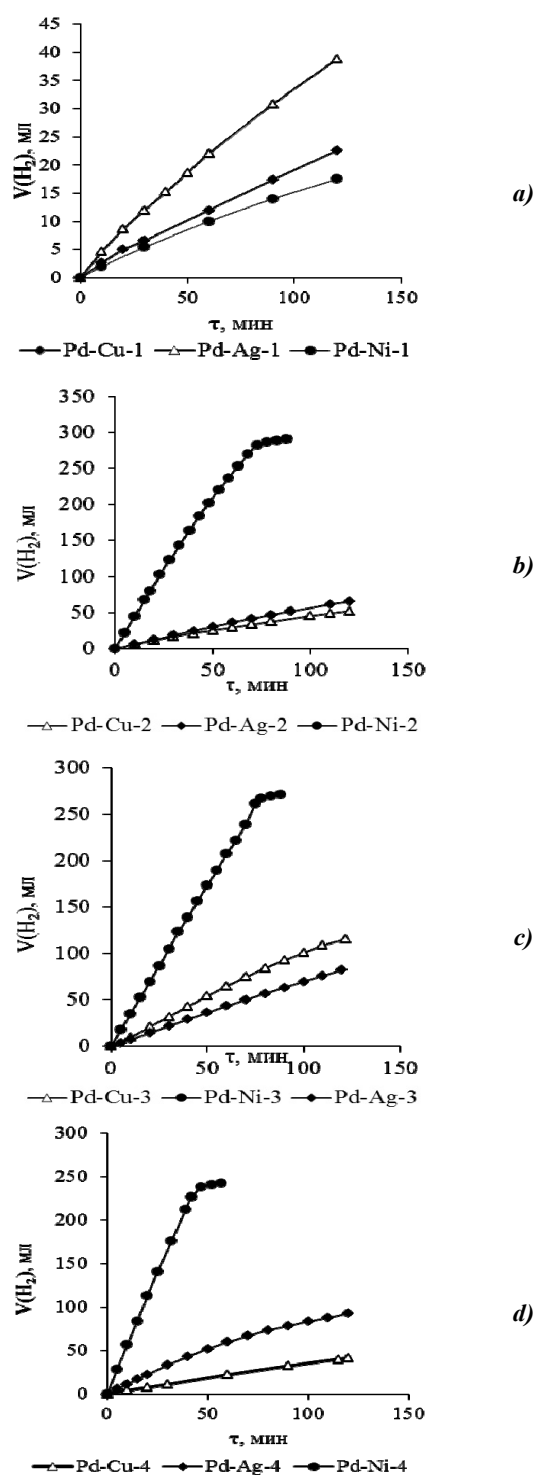


Рисунок 1 - Кинетические кривые гидрирования нитробензола молекулярным водородом на биметаллических катализаторах Pd-Cu, Pd-Ag, Pd-Ni с содержанием палладия 4%, полученных по четырем методикам, различающимся порядком введения и восстановления компонентов (a – по первой методике; b – по второй методике; c – по третьей методике; d – по четвертой методике).

В зависимости от методики получения каталитическая система Pd-Ni превосходит по активности системы Pd-Cu и Pd-Ag в 3-17 раз. Более высокая активность системы Pd-Ni может быть обусловлена каталитическими свойствами металлического никеля в реакциях гидрирования [6], так как, согласно литературным данным, введение в состав палладиевых катализаторов второго каталитически активного металла приводит к повышению эффективности катализатора [1].

Для системы Pd-Ni также были получены катализаторы восстановлением солей соответствующих металлов гидразином в присутствии аммиака и лимонной кислоты, как модификаторов поверхности катализатора. Кинетические кривые представлены на рисунке 4. На основании полученных данных определены скорости гидрирования, результаты представлены в таблице 2.

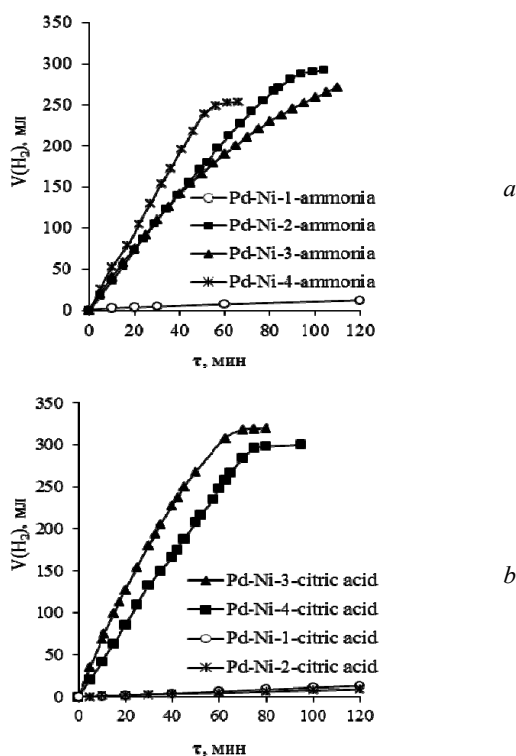


Рисунок 4 - Кинетические кривые гидрирования нитробензола молекулярным водородом на биметаллических катализаторах Pd-Ni с содержанием палладия 4%, полученных по четырем различным методикам в присутствии промоторов (а – аммиака; б – лимонной кислоты)

Очевидно, что введение аммиака при получении биметаллических катализаторов Pd-Ni практически не оказывает влияние на свойства катализаторов, поэтому скорости гидрирования лишь незначительно уступают скорости гидрирования на катализаторах, полученных без введения аммиака.

Таблица 2 - Влияние условий приготовления катализатора Pd-Ni на скорость (W) гидрирования нитробензола молекулярным водородом

Модификатор	W, л H <sub>2</sub> /(г Pd·мин)			
	Методика приготовления катализатора			
	1	2	3	4
Без модификатора	0,022	0,461	0,433	0,672
Аммиак	0,019	0,453	0,451	0,597
Лимонная кислота	0,012	0,015	0,747	0,551

В случае проведения синтеза биметаллических катализаторов в присутствии лимонной кислоты, катализаторы, полученные по методикам 1 и 2, оказались неактивными, в то время как катализатор, полученный по методике № 3, оказался наиболее активным из всех исследованных нами катализаторов. Это может быть обусловлено влиянием аммиака и лимонной кислоты на дисперсность активных центров катализатора.

Также было исследовано влияние концентрации палладия в биметаллических системах на их каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола. С этой целью были приготовлены катализаторы Pd-Ag и Pd-Ni с содержанием палладия 10, 30, 50% и палладиевая чернь. Палладиевую чернь получали восстановлением K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> гидразином. Кинетические кривые представлены на рисунке 5.

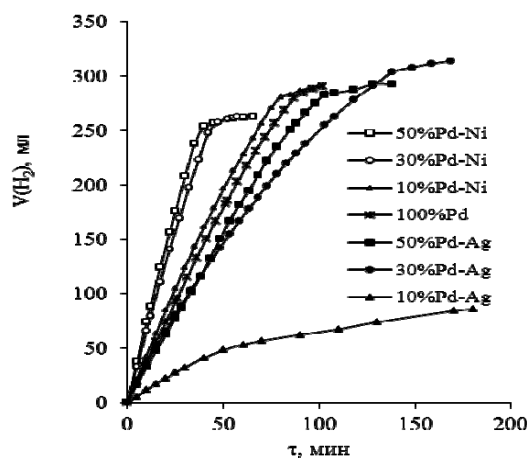


Рисунок 5 - Кинетические кривые гидрирования нитробензола молекулярным водородом на металлическом палладии – палладиевой черни и на биметаллических катализаторах Pd-Ag, Pd-Ni с содержанием палладия 10, 30 и 50%, полученных по методике № 2

Очевидно, что катализаторы Pd-Ni значительно превосходят по активности металлический палладий (палладиевую чернь) и катализаторы Pd-Ag. В таблице 3 приведены рассчитанные значения скорости гидрирования нитробензола на грамм палладия.

Таблица 3 - Скорость реакции гидрирования нитробензола на биметаллических катализаторах Pd-Ni и Pd-Ag при различном процентном содержании палладия в катализаторе.

Катализатор	W, л H <sub>2</sub> /(г Pd·мин)
10%Pd-Ag	0,212
30%Pd-Ag	0,186
50%Pd-Ag	0,124
10%Pd-Ni	0,817
30%Pd-Ni	0,391
50%Pd-Ni	0,285
Pd чернь	0,072

Видно, что скорость гидрирования нитробензола на биметаллических катализаторах в 2-6 раз выше, чем на палладиевой черни. Более того, с уменьшением содержания палладия скорость гидрирования на катализаторах возрастает. Это, по-видимому, обусловлено тем, что снижение концентрации палладия способствует повышению дисперсности частиц палладия, что должно приводить к увеличению их каталитической активности.

Для изучения влияния процессов диспергирования на каталитические свойства были приготовлены Pd-Ni катализаторы на оксиде алюминия по трем вышеуказанным методикам. Катализаторы содержали 4% Pd и 4% Ni.

Из результатов, представленных в таблице 4, очевидно, что в случае биметаллических катализаторов, нанесенных на носитель Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, методика приготовления оказывает гораздо меньшее влияние. Так, скорость по первой и третьей методике в 1,22-1,12 раз выше, чем по второй методике.

Таблица 4 - Скорость гидрирования нитробензола на катализаторах 4%Pd-4%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от методики приготовления.

	Методика приготовления катализатора		
	1	2	3
W, л H <sub>2</sub> /(г Pd мин)	0,485	0,395	0,445

Наиболее активным оказался катализатор, полученный по первой методике. Независимость удельной активности нанесенных биметаллических катализаторов от методики получения, по-видимому, связана с модификацией каталитически активных центров носителем. Влияние второго металла и других модификаторов на эффективность катализаторов в реакции гидрирования, как правило, связано с их влиянием на геометрические и электронные свойства активных центров катализатора [16]. Геометрический фактор предполагает изменение числа многоатомных активных центров (ансамблей) на поверхности катализатора при замещении атомов основного каталитически активного металла – палладия атомами другого металла, в результате чего возможно вытеснение части атомов основного металла (палладия) с поверхности катализатора атома-

ми другого металла, что должно приводить к снижению скорости гидрирования.

Также было изучено влияние концентрации никеля на активность биметаллических катализаторов Pd-Ni, нанесенных на оксид алюминия. Катализаторы получали по первой методике, так как для нанесенных катализаторов она оказалась более эффективной. Содержание палладия во всех катализаторах составило 4%; содержание никеля варьировали от 0,5 до 8%. Скорости гидрирования нитробензола, рассчитанные на основании экспериментальных результатов, составили 0,4-0,5 л H<sub>2</sub>/ (г Pd·мин), следовательно, каталитическая активность практически не зависит от концентрации никеля.

Таким образом, для нанесенных биметаллических катализаторов введение второго металла в состав катализатора оказывает существенное влияние на их каталитическую активность вследствие распределения активных центров катализатора и уменьшения их размеров за счет разбавления поверхностных атомов каталитически более активного основного металла – палладия атомами второго металла (меди, серебра, никеля). В нанесенных катализаторах введение второго металла практически не приводит к модификации каталитически активных центров палладия, а, следовательно, и не влияет на их каталитическую активность.

Таким образом, в работе получены биметаллические катализаторы Pd-Cu, Pd-Ag и Pd-Ni восстановлением солей металлов гидразином и исследована их каталитическая активность в реакции гидрирования нитробензола. Катализаторы получали по нескольким методикам, различающимся порядком введения и восстановления компонентов. Показано, что методика приготовления и природа второго металла в биметаллической паре оказывает существенное влияние на их каталитическую активность. Обнаружено, что полученные биметаллические катализаторы обладают более высокой активностью по сравнению с металлическим палладием. Установлено, что с уменьшением процентного содержания палладия в катализаторе возрастает скорость гидрирования нитробензола в пересчете на 1 грамм палладия. Каталитическая активность изученных биметаллических систем зависит от условий их приготовления и увеличивается в ряду Pd-Cu < Pd-Ag < Pd-Ni.

Установлено, что активность нанесенных биметаллических катализаторов не зависит от методики приготовления катализатора и процентного содержания никеля. Следовательно, нанесение палладия и никеля на матрицу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приводящее к увеличению диспергирования компонентов системы, не оказывает влияние на каталитические свойства, что свидетельствует о структурной нечувствительности реакции.

Таким образом, биметаллические катализаторы Pd-Ni, полученные в нашей работе, практически не уступают по активности палладиевым катализаторам на различных носителях, полученным в работах других авторов [6, 14, 15], а в некоторых случаях даже более активны и представляют широкие пер-

спективы к их использованию в промышленности для получения ароматических аминов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 10-03-98001 p\_сибирь\_a).

#### Литература

1. Николаев С. А., Занавескин Л. Н., Смирнов В. В., Аверьянов В. А., Занавескин К. Л. // Успехи химии. 2009. - Т. 78. - № 3. - С. 248-265.
2. Пономарев В. Г., Калинин А. И., Кудрявский Ю. П. // Современные наукоемкие технологии. 2005. - № 6. - С. 78-79.
3. Чунтян Ву, Дорохов В. Г., Бойко Г. А., Бальжинмаев Б. С., Барелко В. В. // ДАН. 2005. - Т. 402. - № 4. - С. 503-506.
4. Пат. 2246527 РФ. Многофункциональная антидетонационная добавка к моторному топливу. Б.И. 2005. - № 5.
5. Образцова И. И., Ефимов О. А. // Журнал прикладной химии. 2004. - Т. 77. - Вып. 3. - С. 517-519.
6. Козлов А. И., Збарский В. Л. // Российский химический журнал. 2006. - Т. 50. - № 3. - С. 131-138.
7. Gelder E. A., Jackson S. D., Lok C. M. // Catalysis Lettes. 2002. - Vol. 84. - No. 3-4. P. 205-208.
8. Будаева А. И., Курунина Г. М., Зорина Г. И. // Труды 8 Межвузовской научно-практич. конф. молодых ученых и студентов. ВолГУ. Волгоград, 2003. - Ч.2. - С. 124-125.
9. Образцова И. И., Ефимов О. А., Сименюк Г. Ю., Миньков А.И. // Труды Междунар. научно-практич. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». Кемерово, 2000. С. 62-64.
10. Образцова И. И., Еременко Н. К., Велякина Ю. Н. // Кинетика и катализ. 2008. - Т. 49. - № 3. - С. 422-427.
11. Магдалинова Н. А., Клюев М. В., Вершинин Н. Н., Ефимов О.Н. // Сборник тезисов Российского конгресса по катализу «Роскатализ-2011». Москва, 2011. -Т.1. -С. 56.
12. Куш С. Д., Куюнко Н. С., Тарасов Б. П. // Журнал общей химии. 2009. -Т. 79. -Вып. 6. -С. 934.
13. Беляев С. В., Вайнштейн Э. Ф., Клюев М. В. // Кинетика и катализ. 2002. -Т. 43.- № 2. - С. 269-273.
14. Сивохин В. В., Токпаев Р. Р., Аккужиев А. С., Ефремов С. А., Наурызбаев М. К. // Материалы I Международной российско-казахстанской конференции «Химия и химическая технология». Томск, ТГУ. - 2011. - С. 154-157.
15. Комаров А. А. Разработка технологии жидкофазного восстановления нитробензола водородом на высокопористом ячеистом катализаторе. Дисс... канд. техн. наук, Москва, 2005. -171 с.
16. Семиколенов В. А. Нанесенные металлические катализаторы / В кн.: Промышленный катализ в лекциях: под ред. А.С. Носкова. М.: Калвис, 2005.- Вып. 2. -С. 79-115.
17. Deghedi L., Basser J. M., Candy J. P., Dalmon J. A., Dubreuil A. C. , Fisher L. // Chemical Engineering Transactions. 2009. -№ 17. -P. 31-36.

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В.Б. Гончаров

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5,  
e-mail: GVB@catalysis.ru

Нанопорошки металлов и их оксидов представляют большой интерес для решения ряда фундаментальных проблем гетерогенного катализа, поскольку именно в этих системах обнаружены необычные и интересные сочетания электрических, магнитных, тепловых, сверхпроводящих, механических свойств с каталитическими свойствами. Особенности получения нанопорошков, т.е. синтез в сильно неравновесных условиях, часто приводит к образованию структур с высокой плотностью поверхностных и объемных дефектов, т.е. особых структурных состояний с большим избытком энергии. Подобные состояния, но в меньших количествах, могут генерироваться непосредственно в ходе реакции на катализаторах, приготовленных традиционными (равновесными) способами. Поэтому установление взаимосвязи между структурой (дефектностью) наночастиц и их каталитическими свойствами, в первую очередь селективности, является важной проблемой гетерогенного катализа.

Потребность в наноматериалах с разнообразными свойствами и строением ставит на повестку вопрос о синтезе новых и модифицировании известных наноматериалов с использованием внешнего физико-химического воздействия. Особенно перспективным способом воздействия, учитывая многолетний опыт мировых исследований, является облучение с использованием разнообразных источников теплового, ионизирующего и электромагнитного излучения. В то же время системные работы по радиационно-термическому получению и модифицированию наноматериалов пока практически отсутствуют.

## 1. Оборудование и методика проведения исследований

### 1.1. Испарение электронным пучком

Синтез нанопорошков металлов и оксидов металлов проводился на ускорителе электронов ЭЛВ-6 (ИЯФ СО РАН) снабженного системой дифференциальной откачки для выпуска концентрированного пучка из вакуума в атмосферу. Параметры ускорителя были следующие: энергия электронов 1,4 МэВ, плавная регулировка мощности в пучке до 100 кВт, плотность мощности пучка на выходе в атмосферу достигает  $5 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. В данной работе пучок электронов выпускался в специально созданную испарительную камеру (рис.1.), которая продувалась инертным газом. Входное отверстие, имевшее диаметр 5мм, создавало локальную струю газа, которая была направлена на поверхность испаряемого материала в тигле. Это способствовало скорейшему удалению паров из горячей зоны, быстрому их смешиванию

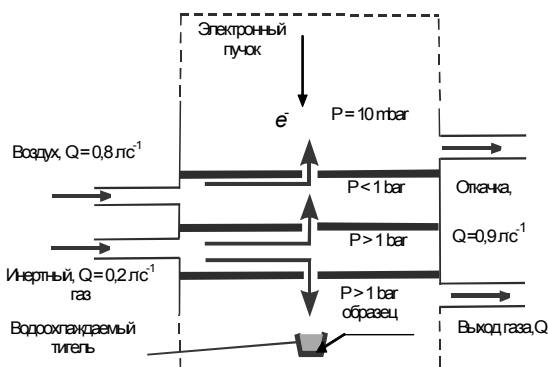


Рисунок - 1. Схема испарительной камеры

с рабочим газом и охлаждению получаемых частиц. Испарение проводилось из водоохлаждаемого тигля. Поскольку пучок электронов попадал сверху на поверхность образца и глубина проникновения электронов энергией 1,4 МэВ составляла доли миллиметра, то испарялся (т.е. переходил в газовую фазу) только верхний слой образца. Система охлаждения стенок тигля обеспечивала наличие гарнизонного слоя материала (когда жидкая фаза образца не контактирует со стенками тигля, за счет твердой фазы образца, находящегося тонким слоем по всей поверхности тигля). Улавливание частиц осуществлялось на холодных стенках камеры, а также на тканевом фильтре, установленном на выходном патрубке камеры. Измерения массы образца до и после испарения, а также полученного нанопорошка показали, что степень улавливания близка к 80%.

### 1.2. Синтезы методом СВС

В этих процессах исходные реагенты, взаимодействуя между собой, выделяют так много тепла, что образуют фронт горения. Он распространяется по системе и превращает твердые реагенты в твердые продукты-тугоплавкие вещества. Иными словами, протекает самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). В волне горения протекает множество физико-химических процессов. За время прошедшее с открытия СВС, очень многие его характеристики уже изучены, определены величины, которым чаще всего следуют в экспериментах или на производстве. Это – мощность зажигания (10-200 кал/см<sup>2</sup>·с), его задержка (0.2-1.2 с) и температура (800-1200 К), температура горения (400-3800 К) и его скорость (0.01-20 см/с), скорость,

с которой нагревается вещество в волне ( $10^3$ - $10^5$  град/с). Судя по характеристикам, СВЧ вполне можно отнести к экстремальным химическим процессам.

Суть метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) заключается в том, что после пропитки носителей различной формы (от лент стеклоткани до сотовых блоков или гранул оксида алюминия) растворами веществ, составляющих после сушки пару “окислитель-восстановитель”, к образцу подводится тепловой импульс. В результате по образцу (по стеклоткани, блоку или слою зёрен) проходит тепловой фронт беспламенного, твердофазного горения. Температуру фронта можно регулировать от  $\sim 250^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$  природой веществ-предшественников, их концентрацией на носителе и добавками. Метод импульсного поверхностного термосинтеза (ИПТ) основан на кратковременном тепловом воздействии на носитель, предварительно пропитанный растворами соединений предшественников активного компонента и восстановителя, при его перемещении через горячую зону определенного размера. Данное воздействие инициирует протекающие окислительно-восстановительной реакции, в результате которой образуется фаза активного компонента. При этом не возникает самораспространяющийся тепловой фронт. Важно, что при достаточно кратковременном тепловом воздействии (порядка нескольких минут), возникают необычные для зафиксированных температур синтеза фазы, каталитическая активность которых выше, чем у обычных фаз, полученных, например, прокаливанием в муфеле при тех же температурах.

## 2. Результаты исследований и их обсуждение

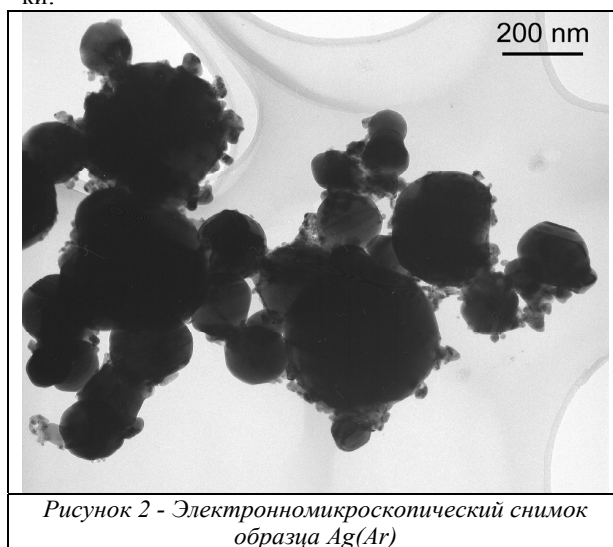
### 2.1. Нанопорошки металлов

Исследования по получению нанопорошков металлов проводились преимущественно при их испарении электронным пучком в атмосфере аргона с давлением несколько выше атмосферного. Для определения границ применимости описываемого способа проводилось в частности, испарение компактного Ta  $T_{\text{исп.}} = 5500^\circ\text{C}$ . При существенной производительности был получен черного цвета порошок, электропроводный, с кубической металлической фазой, с удельной поверхностью 7-10 м<sup>2</sup>/грамм. Последнее соответствует среднему размеру частиц примерно 50 нм, хотя по данным электронной микроскопии в нем имелись частицы, достигавшие размера 500 нм.

Аналогичные результаты были получены для Mo,  $T_{\text{исп.}} = 4800^\circ\text{C}$ . Порошок также был нанодисперсным, причем мельчайшие частицы имели размер около 20 нм, хотя форма частиц различалась. Рентгенофазовый анализ показал, что этот порошок содержит в основном фазу чистого молибдена с примесями моноклинной и орторомбической фаз MoO<sub>3</sub>, а также фазы MoO<sub>2</sub> содержание оксидных фаз было менее 20%. Порошок Ni, после испарения в аргоне быстро

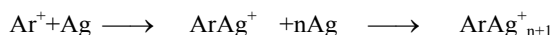
извлеченный из установки представлял собой серо-черный пушистый порошок. Вещество частиц в пределах точности измерений представляло собой фазу чистого металлического никеля с равновесной кристаллической решеткой размером 30-50 нм.

Наиболее интересные результаты были получены при испарении металлического серебра в различных газовых средах: аргоне, азоте, и гелии обозначенные как Ag(Ar), Ag(N<sub>2</sub>), и Ag(He). Согласно данным электронной микроскопии порошки серебра состоят из глобулярных частиц металлического Ag, размер которых варьируется от 50 нм до 1 микрона, а средний размер составлял около 100 нм (рис.2.). Структура частиц характеризуется системой протяженных дефектов типа полисинтетических двойников, а также большого количества дефектов упаковки.



Основным отличием нанопорошков серебра, полученных в различных средах, по данным электронной микроскопии высокого разрешения, является структура поверхности частиц. В случае порошков Ag(N<sub>2</sub>) и Ag(He) поверхность является достаточно гладкой, тогда как в порошке Ag(Ar) на поверхности наблюдаются специфические образования с размерами порядка 5-10 нм со структурой оксида серебра. Кроме того, методом электронной микроскопии высокого разрешения, выполненной в сочетании с рентгеновским микроанализом, было показано, что в химический состав оксидоподобных структур входит Ag. Аналогичные результаты были получены методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Таким образом, получено четкое подтверждение того, что оксидоподобные частицы образуются с участием аргона, в атмосфере которого проводилось испарение серебра. Более того, можно полагать, что аргон играет ключевую роль в образовании и стабилизации дефектных микроструктур. Процесс образования наночастиц серебра в атмосфере Ag может быть представлен таким образом. Заряженные электронным пучком и тормозным излучением ионы аргона реагируют с нейтральными

атомами серебра образуя ион-молекулярные комплексы:



Стабильность  $\text{AgAg}_{n+1}^+$  кластеров определяется ион-дипольным взаимодействием. С некоторого критического размера внутри кластера формируется металлический ядро внутри аморфной частицы с вытеснением атомов примесей (Ag) на периферию с образованием дефектов.

Полученные нанопорошки серебра были испытаны в реакции эпоксицирования этилена молекулярным кислородом. Каталитические свойства порошков  $\text{Ag}(\text{N}_2)$  и  $\text{Ag}(\text{He})$  оказались близки между собой, а величина селективности по этиленоксиду не превышала 20%. В отличие от них, порошок  $\text{Ag}(\text{Ar})$  показал гораздо более высокие значения селективности, достигающие 60%, что связывалось с наличием на поверхности Ag оксидоподобных частиц. Использование газовых промоторов (дихлорэтана) в ходе реакции эпоксицирования позволило довести селективность по этиленоксиду на порошке  $\text{Ag}(\text{Ar})$  до 80%. На основании проведенных экспериментов был сделан вывод, что структура поверхности частиц серебра определяется атмосферой, в которой проводилось испарение: на образце  $\text{Ag}(\text{Ar})$  наблюдаются оксидоподобные структуры, содержащие аргон. Как следствие, каталитические свойства у образца, испаренного в аргоне, ближе к свойствам ранее изученных ультрадисперсных порошков, полученных электровзрывом в атмосфере Ag, чем у образцов, испаренных в азоте и гелии.

## 2.2. Нанопорошки оксидов

Проведенное исследование показано, что в процессе переиспарения ускорителем электронов могут получаться нанодисперсные порошки тугоплавких оксидов. В частности, получены нанодисперсные порошки: диоксида и оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ , SiO), оксида магния ( $\text{MgO}$ ), оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), оксида иттрия ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), оксида гадолиния ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). При мощности ускорителя 70 кВт скорость испарения достигала 6-7 кг/час ( $\text{SiO}_2$ ). Измерения удельной поверхности по адсорбции азота показали, что в зависимости от режима получения она составляла величину от 20 до 220  $\text{m}^2/\text{грамм}$ , откуда следует, что средний размер частиц в получаемых порошках составлял диапазон от 14 до 120 нанометров. Наночастицы образуют относительно крупные агломераты, (рис.3.). Все полученные нанопорошки оксидов были рентгеноаморфными.

## 2.3. Нанесенные катализаторы

Новые методы синтеза (ПСТ и ИПТ) позволяют готовить нанодисперсные катализаторы с использованием твердофазного превращения нанесенных предшественников и получать нанесенные дефектные фазы активные в катализе. Данными методами

был приготовлен ряд нанесенных оксидных и металлических (Ag, Pd, Ag-Pd) катализаторов. Установлены основные закономерности распространения фронта горения на носителях различной природы и геометрической формы. Методами ПСТ и ИПТ приготовлена серия катализаторов на основе простых и смешанных оксидов Co, Cu, Mn на поверхностях стеклоткани (СТ), металлических и керамических блочных носителей,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , серия катализаторов  $\text{Pd-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd-CuCoO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что блочные катализаторы  $\text{Pd-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd-CuCoO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , приготовленные методом ИПТ, проявляют более высокую активность в реакциях окисления CO, глубокого окисления углеводородов и восстановления оксидов азота, чем образцы, полученные обычной пропиткой. Это объясняется их более высокой удельной поверхностью и дисперсностью частиц активного компонента.

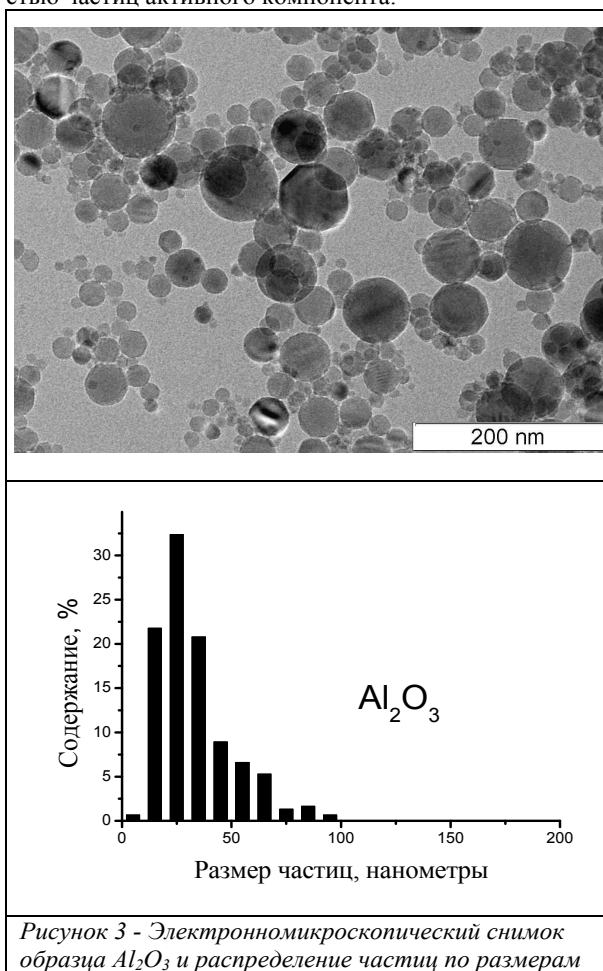


Рисунок 3 - Электронномикроскопический снимок образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и распределение частиц по размерам

Методом ИПТ были синтезированы катализаторы на основе стеклотканых материалов модифицированных оксидами кремния или алюминия  $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{СТ}$ ,  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{СТ}$ ,  $\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{СТ}$  используя как предшественники  $\text{AgNO}_3$  и D-глюкозу. Исследование образцов методом рентгенофазового анализа на синхротронном излучении (РФА СИ) проводили на станции "Дифракционное кино" канала 5б на-

копителя ВЭПП-3 Сибирского центра СИ. Непосредственное применение РФА СИ с временным разрешением *in situ* при SSTS процессе не всегда возможно. Поэтому нами был использован приём определения фазовых превращений, основанный на быстром закаливании фронта твердофазного горения, с последующим пространственным сканированием образца под пучком СИ.

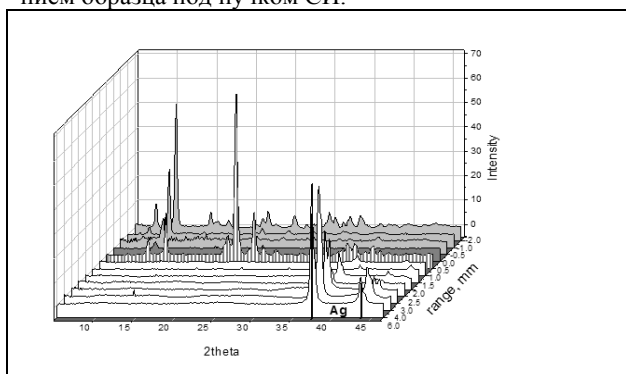


Рисунок 4 - Динамика фазовых превращений в процессе синтеза серебряного катализатора, предшественники  $AgNO_3$  и D-глюкоза.

Результаты представлены в виде графиков, где по оси ординат – угол  $2\theta$ , по оси абсцисс – интенсивность рефлексов, а по оси аппликат – расстояние перемещения образца в мм., за точку отсчета (0) принята видимая граница фронта горения. Оценку размера областей когерентного рассеяния (ОКР) определяемых фаз производили по формуле Селякова – Шеррера.

Как следует из рис. 4., процесс восстановления серебра одностадийный. Интересно отметить, что собственно на видимой границе фронта горения отсутствуют рефлексы рентгеновской дифракции. Последнее связано с тем, что непосредственно во фронте горения предшественники плавятся, горение протекает в т.н. режиме «жидкое пламя» и сопровождается обильным газовыделением. На рис. 5. представлены данные сканирующего электронного микроскопа, действительно, замороженный фронт горения сильно вспенен, и по всей вероятности, рентгеноаморфен.

Из данных рентгеновской дифракции были оценены размеры  $D_{OKP}$  кристаллитов серебра, они составили: 4,8-5,6 нм ( $Ag/SiO_2/CT$ ), 6,5-7,3 нм ( $Ag/\gamma-Al_2O_3/CT$ ), 5,0-5,7 нм ( $Ag/\alpha-Al_2O_3/CT$ ). Приготовленные образцы испытывали в реакции окисления  $CO$ , наибольшей активностью обладал образец  $Ag/\gamma-Al_2O_3/CT$  с большим размером  $D_{OKP}$ .

В результате проведенного в данной работе исследования показано, что основной компонент установки (промышленный ускоритель) способен создавать высокие температуры для испарения любых тугоплавких материалов. Процесс осуществляется при высоких КПД и производительности по оксидам, она может достигать десятка килограммов

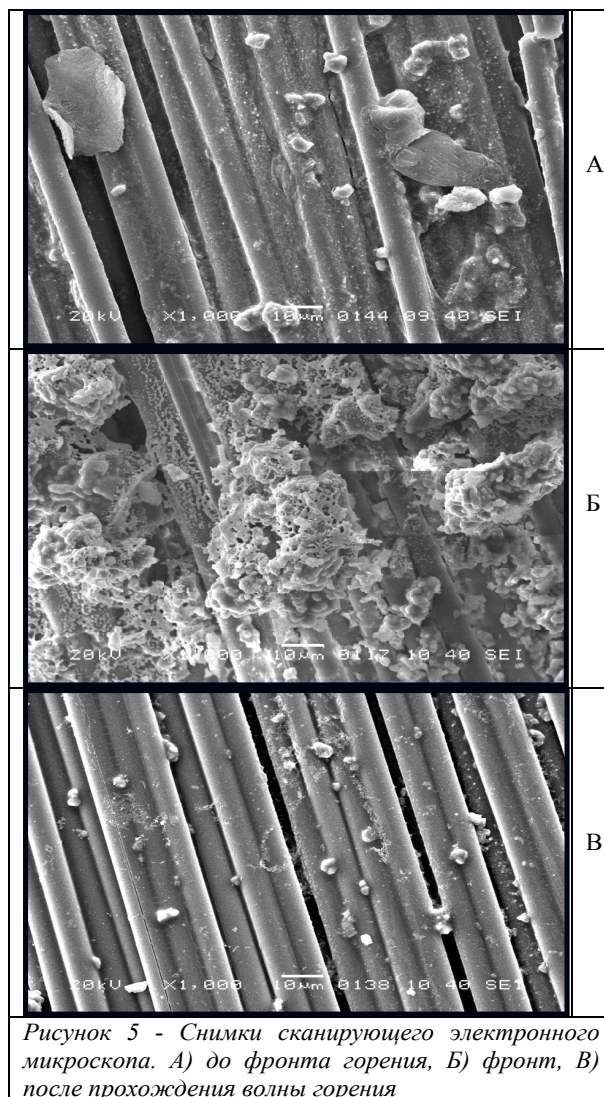


Рисунок 5 - Снимки сканирующего электронного микроскопа. А) до фронта горения, Б) фронт, В) после прохождения волны горения

нанопорошка в час. Показано, что новые методы синтеза (ПСТ и ИПТ) позволяют готовить катализаторы с использованием твердофазного превращения нанесённых предшественников и получать нанесённые дефектные фазы активные в катализе. Дальнейшее развитие работ мы связываем с совмещением метода СВС с каким либо другим энергетическим воздействием - ультразвуком, лазерным облучением, пропусканием электронного пучка и т.д. С помощью подобных приемов можно эффективно управлять скоростью, температурой и полнотой протекающих процессов, а также составом, структурой и свойствами продуктов. Вносимый ими дополнительный тепловой вклад позволит снизить концентрации используемых реагентов необходимых для поддержания процесса СВС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты: 02-03-32357-а, 08-03-00335-а, 10-03-00451-а, 10-03-90727-моб\_ст а также с использованием оборудования ЦКП СЦСТИ в рамках ГК № 16.552.11.7044.



## СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОВАКУУМНЫМ ИСПАРЕНИЕМ ФУЛЛЕРЕНОВ, БОРА И ТАНТАЛА

Т.А. Леонова<sup>1</sup>, А.И. Дудник<sup>2</sup>, И.В. Осипова<sup>1,2</sup>, Г.А. Глуценко<sup>2,3</sup>,  
А.С. Александровский<sup>2</sup>, Г.Н. Чурилов<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup>Сибирский Федеральный Университет

660036, г. Красноярск, ул. акад Киренского, 28; факс: (391)291-29-67; e-mail: acbka1346@mail.ru

<sup>2</sup>Институт Физики им. Л.В. Киренского СО РАН

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50, факс: (3912) 43-89-23; e-mail: churilov@iph.krasn.ru

<sup>3</sup>ГОУ ВПО «Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева»

660049, г. Красноярск, ул. Ады Лебедевой, 89, (3912) 43-89-23; e-mail: churilov@iph.krasn.ru

Хорошо известно, что молекулы фуллеренов обладают общей ПИ – системой электронов, а при конденсации образуют молекулярные кристаллы с ГЦК решеткой. Модифицируя фуллерены путем допирования кристаллической решетки или химического присоединения атомов других элементов, можно получать на их основе вещества, обладающие новыми, уникальными свойствами [1, 2]. С другой стороны, свойства фуллеренов и их производных, как материалов с полупроводниковой зонной структурой, с фундаментальной точки зрения недостаточно хорошо исследованы. Отличительной особенностью фуллеренов от других аллотропных модификаций углерода является его низкая температура сублимации в вакууме. Это свойство удобно использовать при изготовлении электронных устройств, в пленочном исполнении. При образовании пленок, в зависимости от параметров их получения, могут образовываться фуллереновые производные [3] или различные соединения типа карбидов с различной стехиометрией. Авторами работ [4] установлено, что различная стехиометрия карбида бора влияет на оптические и электрические свойства материала. В свою очередь оптические свойства тонких пленок на основе тантала в видимом и инфракрасном диапазоне длин волн изменяются в широком интервале в зависимости от условий их получения [5]. Мы предположили, что композиционные пленки, содержащие фуллерены, бор и тантал будут обладать оптическими свойствами, которые будут зависеть от распределения компонент в пленке.

В нашей работе приведены результаты исследований температурной зависимости электрического сопротивления, поглощающей способности и фоточувствительности композиционных пленок С-В-Та на кварцевых подложках. Композиционные пленки были изготовлены методом термического испарения фуллеренов, бора и тантала, посредством нагрева тиглей индукционными токами в модифицированной установке ВУП-5. Для приготовления пленок были использованы: фуллерены (C<sub>60</sub> – 80, C<sub>70</sub> – 15, высшие фуллерены – 5 вес. %, чистотой 99,9 вес. %), полученные методом описанном в работе [6]. Тантал 99,9 вес. %, бор – 98,0 вес. %. Толщина пленок измерялась методом интерференции оптического излучения на границе пленка-контакт и соответствовала величине 320 – 400 нм. Исследование температурной зависимости сопротивления проводили в герметичной камере, которая заполнялась аргоном. Спектры поглощения от длины волны композиционных пленок были получены на спектрометре Shimadzu UV-3600. Исследование структуры пленок проводилось на порошко-

вом дифрактометре ДРОН-4. Элементный состав пленки определили методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА).

По результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа содержание элементов в пленках С-В-Та, 1: С – 55.1, В – 25.9, Та – 2.5, О – 16.5 вес.% (пленка 1); 2: С – 54.80, В – 24.05, Та – 3.59, О – 17,56 вес.% (пленка 2).

На рисунке 1 представлена рентгенограмма композиционных пленок, на которой наблюдаются рефлексы кристаллического фуллерена (10.6, 17.5, 20.5<sup>0</sup>) и хрома (44,45, 64,65, 81,79<sup>0</sup>). Появление рефлексов хрома связано с наличием хромовых контактов в пленке. Рентгеновский спектр помимо кристаллических фаз содержит значительную аморфную часть.

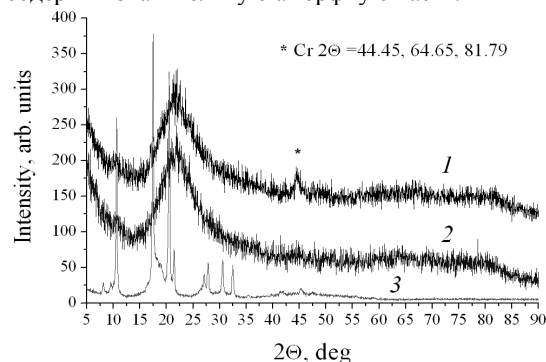


Рисунок 1 – Рентгенограмма полученных композиционных пленок: 1 – пленка 1; 2 – пленка 2; 3 – смесь фуллеренов

Измерение сопротивления пленок проводилось в диапазоне температур от -183 до 127 °С. Как видно из графиков (рисунок 2) для пленок 1 и 2 характерно уменьшение сопротивления при нагреве, что указывает на термоактивный характер электропроводности, который можно объяснить присутствием в композиционных пленках диэлектрической и интерметаллической фаз [5]. Возникновение примесных уровней в запрещенной зоне углерода, скорее всего, связано с внедренными атомами бора. Тогда, в соответствии с рисунком 2, атомы бора, замещающие углерод, представляют собой акцепторные центры с энергиями активации: для пленки 1 – 0.09 эВ, для пленки 2 – 0.12 эВ. Такие малые значения энергии активаций можно

объяснить аморфной структурой пленок и наличием большого количества дефектов, вблизи которых локализуются носители заряда [7].

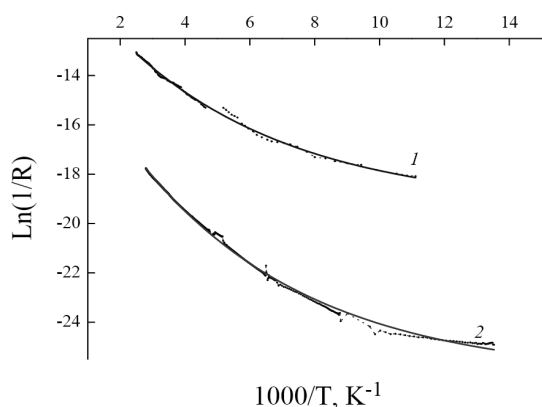


Рисунок 2 – Температурная зависимость логарифма проводимости композиционных плёнок: 1 пленка 1; 2 – пленка 2. Экспериментальная линия (штриховая) и аппроксимированная экспонентой с  $Re=0.9988$  (сплошная)

Малая энергия активации свидетельствует о наличии в структуре тонких пленок перколяционных кластеров из контактирующих металлических частиц и объясняется существованием туннелирующих переходов в оксидных прослойках между этими частицами [5]. В пленке 2 (кривая 2 на рисунке 2) при  $T=21$  °C значение сопротивления в 300 раз больше чем в пленке 1. Объяснить это можно тем, что Ta в пленке 2 содержится в большей степени в приповерхностной области в окисленном состоянии, который обладает фотоэлектрическими свойствами [5] (по результатам РСФА).

Зависимости коэффициентов поглощения композиционных борофуллереновых пленок от длины волны, измеренные в диапазоне от 200 до 1500 нм (рисунок 3), имеют ярко выраженный экспоненциальный характер.

Оптическая ширина запрещенной зоны, измеренная по краю поглощения в длинноволновой области спектра и вычисленная по формуле  $\Delta E = hc / \lambda$ , для пленки 1 и 2 составила 1.37 эВ и 1.76 эВ соответственно.

В пленке 2 наблюдается сдвиг диапазона поглощения в коротковолновую область спектра. Так же заметны два края поглощения, которые отвечают энергии  $E_g + \Delta$ , где  $\Delta$  — расстояние между потолком валентной зоны и верхним краем валентной подзоны, отщепленной из-за спин-орбитального взаимодействия. В области 280 нм  $\Delta = 2.64$  эВ, вблизи 320 нм  $\Delta = 2.11$  эВ.

В результате исследования фоточувствительности в пленке 2 зарегистрировали возникновение фото-ЭДС под воздействием электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от 400 до 750 нм, когда как пленка 1 фоточувствительностью не обладает.

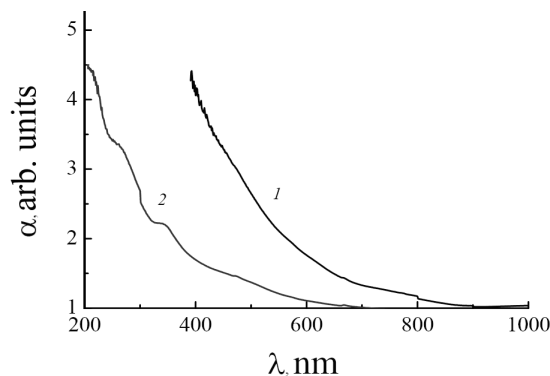


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента поглощения композиционных пленок от длины волны: 1 – пленка 1; 2 – пленка 2.

Выполненный анализ пленок С-В-Ta показал изменение оптических свойств. Для пленки 2 был зарегистрирован сдвиг спектра поглощения в коротковолновую область, а также обнаружены два края поглощения, обусловленные переходами между примесными состояниями. Кроме того в пленке 2 выявили возникновение фото-ЭДС, когда как в пленке 1 было выявлено отсутствие чувствительности в этом же спектральном диапазоне. Обнаруженные изменения могут быть объяснены тем, что тантал в виде оксида сконцентрирован в приповерхностной области, в отличие от пленки 1.

#### Литература

1. Zou Y.J., Zhang X.W., Li Y.L., Wang B., Yan H.. Bonding character of the boron-doped C60 films prepared by radio frequency plasma assisted vapor deposition // Journal of materials science. – 2002. – № 37. – pp. 1043-1047.
2. Dong J., Jiang J. Structural and electronic properties of C59X (X=B, N): The extended Su-Schrieffer-Heeger model // Physical review. – 1995. – В. – № 3. – Vol.51.
3. Hummelen J.C., Wudl F. // Topics in Current Chemistry. – 1999. – Vol. 199.
4. Ананьев А.С., Коньков О.И., Лебедев В.М, Новохацкий А.Н., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. // ФТП. – 2002. – Т. 36. – Вып. 8. – С. 1006-1009.
5. Литвинова В.А. Оптические свойства наноразмерных стекловидных пленок оксидов кремния и тантала / автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук. Томск. – 2010.
6. Чурилов Г.Н. Основные закономерности и механизмы образования фуллеренов в плазме дугового разряда и разработка методики их получения при атмосферном давлении // Дисс д-ра техн. наук. Красноярск, 2002.
7. Каленик Д. В. Технология материалов электроники // Учебное пособие. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2001. – Ч.1. – 119 с.

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Pd НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd/C НАНОСИСТЕМ В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕБЕНИЛИРОВАНИЯ ГЕКСАБЕНЗИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА

И.Л. Симакова, И.П. Просвилин, В.В. Кривенцов, В.Н. Пармон

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, пр-кт Ак. Лаврентьева, 5; тел.: (383) 326-95-31; e-mail: simakova@catalysis.ru

Одной из важнейших областей применения наноматериалов является синтез каталитически активных наноразмерных частиц металлов, закрепленных на неорганическом носителе, активных в реакциях органического синтеза. Так, ключевой стадией в синтезе 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (**5**, ТАДФ, Рис. 1) (предшественника высокоэнергетического вещества **1**, CL-20) является реакция гидродебензилирования 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (**3**, ГБ, рисунок 1) в присутствии катализатора Pd, нанесенного на углеродный носитель. На рисунке 1 представлен наиболее известный метод синтеза CL-20. На основе этого метода в 1990 г. корпорацией Thiokol (США) была создана пилотная установка для получения CL-20 с производительностью свыше 200 кг продукта за загрузку [1]. Принципиальными проблемами осуществления этой стадии являются быстрая дезактивация катализатора и обусловленный этим высокий расход дорогостоящего катализатора [2-4].

Данная работа направлена на разработку способа повышения устойчивости катализатора к дезактивации, что обеспечит более высокую технологичность процесса получения CL-20. Принципиальное решение проблемы заключается в разработке и использовании новых способов формирования активного компонента, обеспечивающих стабилизацию частиц каталитически активного металла. Для этого в состав активных центров Pd/C катализатора в процессе либо осаждения, либо восстановления Pd<sup>2+</sup> вводились различные стабилизирующие соединения III, IV и V группы. Методами РФЭС, ВР ПЭМ и ПЭМ ЭДРА было проведено изучение формирования активного компонента VIII группы под влиянием модифицирования различными добавками. Установлен композиционный состав наиболее активной фазы, показано изменение распределения частиц Pd по размеру в ходе испытаний на рециклах. Методом РФЭС было установлено, что в быстро дезактивирующихся катализаторах значительная часть палладия содержится в виде (Pd<sup>2+</sup>) [5-7].

В настоящем сообщении представлены результа-

ты исследования влияния режимов формирования металлических наночастиц Pd из Pd<sup>2+</sup> на стадии восстановления на физико-химические и каталитические свойства в реакции гидродебензилирования гексабензилгексаазаизовюрцитана с получением его дибензильного производного **4**, ТАДБ. Тестовые эксперименты по гидродебензилированию **3** проводили на установке, включающей в себя термостатированный автоклав (объем 150 мл), снабженный системой подачи газообразного реагента (водорода). Количественное измерение объема поглощенного водорода проводили с использованием измерительного прибора «Сапфир». Большинство экспериментов относилось к оптимизации второй стадии процесса гидродебензилирования **3**→**4**, поскольку третья стадия **4**→**5** вызывает значительно меньше затруднений (тетраацетильное производное (**4**, ТАДБ) значительно более устойчиво к побочным процессам раскрытия полициклической структуры изовюрцитана, которые предположительно являются причиной дезактивации катализатора).

Палладиевые катализаторы дебензилирования синтезировали методом адсорбции PdCl<sub>2</sub> на углеродном носителе Сибунит (фракция 40-70 мкм) из водного раствора при комнатной температуре с последующим восстановлением до металлического палладия в токе водорода при нагревании до температуры 250, 350 и 450°C со скоростью нагрева 1,5°C/мин и 10°C/мин. Определение процентного содержания металла на углеродном носителе проводили рентгеноспектральным методом на флуоресцентном анализаторе VRA-30 с Cr-анодом рентгеновской трубки. Содержание благородного металла в катализаторах составляло 6 мас. %.

Спектры EXAFS и XANES (Pd-K край) для всех образцов снимались на EXAFS-спектрометре Сибирского Центра СИ по методике на пропускание при энергии электронов 2 ГэВ и среднем токе в накопителе во время измерения 80 мА. В качестве монохроматора использовался разрезной моноблочный кристалл-монохроматор Si(111). Для регистрации рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры и флуоресцентный детектор

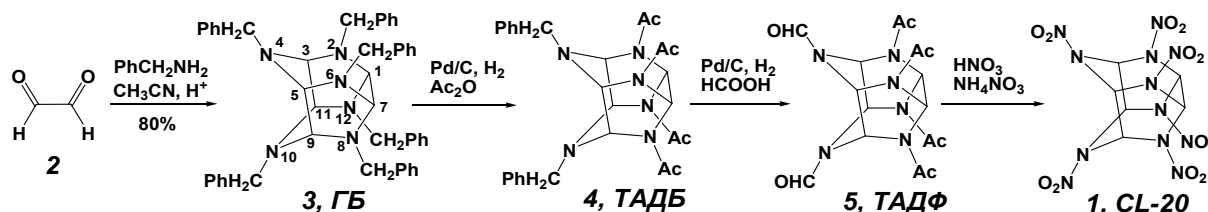


Рисунок 1 - Схема синтеза CL-20 («Thiokol», 1990)

(сцинтиллятор + ФЭУ). Образец готовился в виде таблеток так, чтобы скачок поглощения на краю составлял ~0.5.

Спектры РФЭС были записаны на фотоэлектронном спектрометре фирмы SPECS с использованием немонахроматизированного излучения  $MgK_{\alpha}$  ( $h\nu=1253.6$  эВ, 200 Вт). Шкала энергий связи ( $E_{св}$ ) была предварительно откалибрована по положению пиков основных уровней  $Au4f_{7/2}$  (84.0 эВ) и  $Cu2p_{3/2}$  (932.67 эВ). Образец наносился на двухсторонний проводящий скотч. Для калибровки использовалась линия  $C1s$  (284.5 эВ) от углерода (сибунит) присутствующего в катализаторах в качестве носителя.

Кроме обзорных фотоэлектронных спектров, дополнительно были записаны узкие спектральные регионы  $C1s$ ,  $Pd3d$  и  $O1s$ . Обзорные спектры записывались при энергии пропускания анализатора – 50 эВ, отдельные спектральные районы – 10 эВ.

Средние размеры частиц палладия определены методом хемосорбции CO (Micromeritics). Удельные поверхности образцов определены методом тепловой десорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности Sorptomatic 1900.

#### 1. Исследование образцов катализаторов методом EXAFS и РФЭС

Методом XAFS спектроскопии выполнено детальное исследование локальной структуры и состояния металла активного компонента в нанесенных на углеродный носитель палладиевых катализаторах, отличающихся типом модификатора, вводимого в активный компонент в ходе синтеза.

Были изучены следующие образцы катализаторов и образцы сравнения - реперы а) образец N (восстановитель –  $N_2H_4$ ; б) образец C (восстановитель – формиат натрия); в) образец B (восстановитель – боргидрид натрия; г) Pd фольга; д) PdO.

Спектры XANES (Pd-K край, 1s-4p, отмечен \*) для всех исследованных образцов и реперных соединений представлены на рисунке 2 (а-д).

Экспериментальные кривые  $k^3\chi(k)$  осциллирующей части, полученные из EXAFS спектров (Pd-K край) для исследованных образцов палладиевых катализаторов и реперных соединений представлены на рисунке 3 (а-д).

Кривые PPA (RDFs) - функции радиального распределения атомов локального окружения палладия (полученные из спектров EXAFS) для всех исследованных образцов катализаторов и реперных соединений представлены на рисунке 3 (а-д).

Основываясь на данных XANES (около краевой структуры рентгеновских спектров поглощения) возможно определение усредненного зарядового состояния палладия без детальной разбивки в случае смеси фаз. О зарядовом состоянии исследуемого металла можно судить по двум особенностям спектров XANES: непосредственно положение края поглощения и форме спектра вблизи края поглощения, включая все характерные особенности. Следует отметить, что смещение положения края поглощения в сторону больших энергий может свидетельствовать о более окисленном состоянии металлов в сравнении с реперными образцами, поскольку край по-

глощения химических элементов сдвигается в сторону больших энергий в случае увеличения на атоме положительного эффективного заряда.

Как правило, наиболее распространенным является следующий способ (fingerprints), когда определение проводится путем сравнения спектров исследуемых образцов со спектрами стандартного вещества - в данном случае металлического палладия -  $Pd^0$  и реперного оксидного соединения -  $PdO$  (репер).

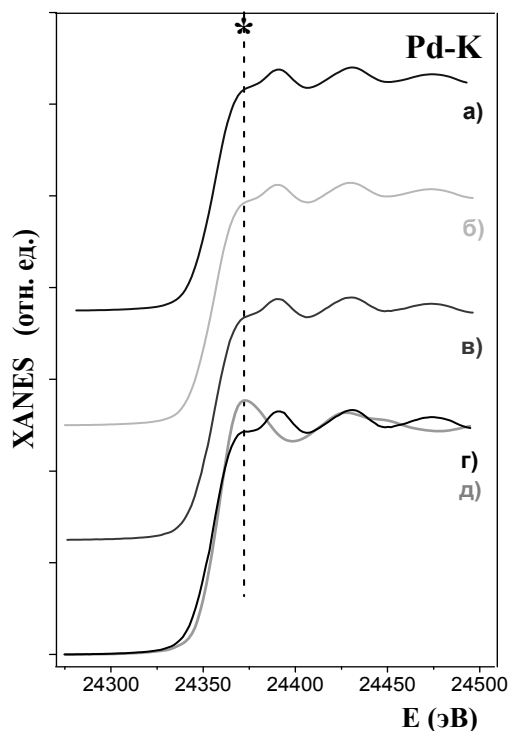


Рисунок 2 - Спектры XANES (Pd-K край) для исследованных образцов и реперных соединений: а) образец N; б) образец C; в) образец B; г) Pd фольга; д) PdO.

Исходя из природы реперных соединений, вполне очевидно, что для оксидного реперного образца -  $PdO$  доля этой фазы - 100%, тогда как для металлической палладиевой фольги  $Pd^0$  доля окисленной фазы заведомо составляет 0% (рисунок 3). Характерным признаком наличия окисленного  $Pd^{2+}$  является некоторое увеличение амплитуды максимума (1s-4p, отмечен \*) и сдвиг положения края спектра в сторону больших энергий в сравнении со спектром для  $Pd^0$  (рисунок 3, г), что отчетливо проявляется и для реперного образца  $PdO$  (рисунок 3, д).

Представленные на (рисунок 3 а-б) спектры XANES (Pd-K край, 1s-4p, отмечен \*) для исследованных образцов катализаторов Pd/C (N, C, B) однотипны и близки к таковому для реперного образца - металлической палладиевой фольги  $Pd^0$  (рисунок 3, г), не наблюдается значительных отличий в положении края и форме спектра, а также изменений амплитуды и положения максимума (1s-4p).

С другой стороны, при сравнении вышеперечисленных особенностей и формы данных спектров (рисунок 3 а-б) с таковыми спектра для реперного образца PdO (рисунок 3 д) установлено, что в исследованных образцах не наблюдается присутствие окисленной фазы палладия в пределах точности метода (~5%).

Сравнительный анализ экспериментальных кривых  $k^3\chi(k)$  осциллирующей части, полученные из EXAFS спектров (Pd-K край) для исследованных образцов палладиевых катализаторов и реперных соединений позволяет оценить качество и достоверность экспериментальных данных. Установлено, что достигнуто оптимальное (необходимое) соотношение сигнал/шум при проведении эксперимента для исследованных систем, чтобы обеспечить надежность, достоверность и качество полученной информации.

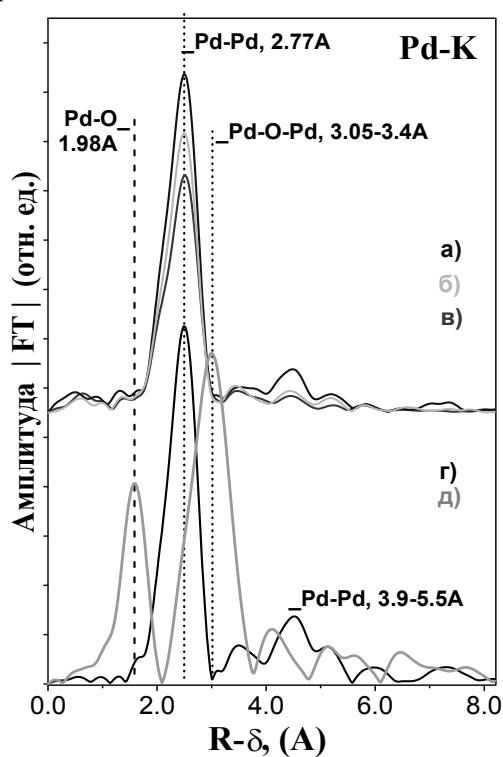


Рисунок 3 - PPA (RDFs) локального окружения палладия (полученные из спектров EXAFS): а) образец N; б) образец C; в) образец B; г) Pd фольга; д) PdO.

Анализ EXAFS данных (кривых PPA (RDFs) - функций радиального распределения атомов локального окружения палладия (Рис. 3 а-в) для всех исследованных образцов в сравнении с реперными соединениями (массивным оксидом - PdO и фольгой - Pd<sup>0</sup>) позволяет сделать следующие выводы:

На кривой PPA для реперного образца Pd<sup>0</sup>, в виде палладиевой фольги, (рисунок 3, г) наблюдается несколько пиков, отнесенные к расстояниям между атомами палладия в металле; первый высокоамплитудный пик (лежащий в области ~1.7-2.8Å), соответствует наиболее короткому расстоянию Pd-Pd в

ГЦК структуре металла, ( $R_{Pd-Pd} \approx 2.72-2.78\text{Å}$ ,  $N=12$ ) [10] тогда как следующие пики относятся к более дальним сферам Pd-Pd.

На кривой PPA для реперного образца PdO (Рис.3 д) наблюдается несколько пиков; первый пик со значительной амплитудой (лежащий в области ~1.1-2.0Å), соответствует расстоянию Pd-O, характерному для плоско-квадратных фрагментах PdO<sub>4</sub> ( $R_{Pd-O} \approx 2.01$ ,  $N=4.0$ ) [11], второй высоко интенсивный и широкий пик (лежащий в области ~2.1-3.5Å) был отнесен к следующим расстояниям Pd-O-Pd в тетрагональном оксиде палладия:  $R_{Pd-Pd} \approx 3.02\text{Å}$ ,  $N=4.0$ ;  $R_{Pd-Pd} \approx 3.43\text{Å}$ ,  $N=8.0$ .

Следует отметить, что кривые PPA (рисунок 3 а-б) для исследованных образцов катализаторов Pd/C (N, C, B) однотипны и близки к таковому для реперного образца - металлической палладиевой фольги Pd<sup>0</sup>.

Действительно положения всех значимых пиков палладий-палладий практически совпадают с характерными пиками (включая даже область дальних расстояний за 4Å) для металлического (ГЦК) палладия, но их амплитуды несколько занижены. Также наблюдается тенденция изменения амплитуд в зависимости от типа модификатора, некоторое понижение в ряду от B до C.

С другой стороны для исследованных катализаторов на кривых PPA признаков характерных для окисленной фазы (в пределах точности метода) не обнаружено (не наблюдается характерного набора пиков аналогичного таковому для оксида палладия даже в области малых расстояний ~2Å).

Можно предполагать, что палладий во всех образцах катализаторов находится в виде металлической палладиевой фазы, а наблюдаемые отличия могут быть обусловлены, как наноразмерными эффектами, так и некоторыми структурными искажениями металлической (ГЦК) структуры вследствие введения атомов - модификаторов. Последнее более вероятно, поскольку осаждение полиядерных комплексов Pd(II) [11] для всех образцов было получено в ходе одного опыта, после чего композицию из осажденного на Сибунит палладия разделили на 3 части и восстанавливали порознь разными восстановителями в мягких условиях. В этом случае изменение интенсивности пиков расстояний Pd - Pd в 1-й координационной сфере может быть связано с деградацией поверхностных слоёв наноразмерных частиц палладия или с образованием внутренней разупорядоченности частиц, связанной с образованием стеклообразных Pd - B - структур.

Дополнительным свидетельством зависимости степени разупорядоченности активных центров могут служить значения координационных чисел 1-й сферы (расстояние Pd-Pd = 2,75 Å) вокруг палладия, полученные методом EXAFS. Для образцов Pd - N; C; B значения координационных чисел составили, соответственно, 7,6; 6,6, 5,7. Полученное нами координационное число Pd - Pd для палладиевой фольги - 11,9. Последнее значение значительно выше чисел, найденных для дисперсных частиц. Это связано с наличием в наноразмерных частицах Pd большого количества поверхностных атомов палла-

дия, не координированных с массивом кристалла. Тем не менее, отчетливо прослеживается тенденция к «разрыхлению» первой координационной сферы палладия в ряду использованных восстановителей:  $N_2H_4$ ,  $NaCOOH$ ,  $NaBH_4$ .

Для выяснения электронного состояния активного компонента катализаторов, данные образцы были исследованы методом РФЭС. Данные РФЭС исследованных образцов косвенно подтверждают выводы, полученные по результатам EXAFS исследований. На рисунке 4 приведены РФЭС спектры образцов, полученных восстановлением гидразингидратом (PdN), формиатом натрия (PdC) и боргидридом натрия (PdB). Анализ спектров позволяет заключить, что образец, восстановленный гидразингидратом (PdN, рисунок 4) содержит палладий в металлическом состоянии. Высокая дисперсность частиц Pd приводит к тому, что в спектрах EXAFS амплитуда сигнала 1-й координационной сферы палладия выше (при одинаковом размере частиц), чем у остальных образцов.

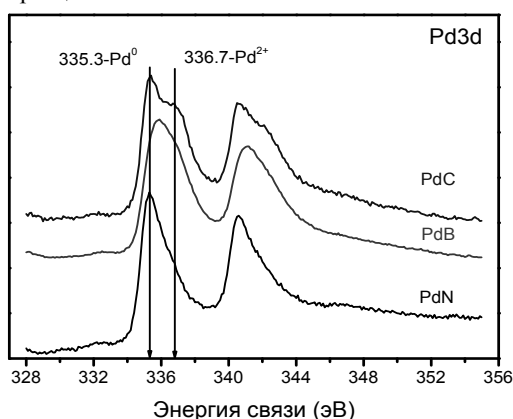


Рисунок 4 - РФЭС образцов Pd на Сибуните

Образец PdC содержит наряду с металлическим Pd(0) активного компонента и окисленные атомы Pd(II) [12]. В составе образца PdB, полученного восстановлением Pd(II) боргидридом натрия палладий находится в степени окисления промежуточной между 2 и 0, возможно, +1. В результате возможно появление разупорядоченных (аморфных) частиц и появление пика Pd – Pd первой координационной сферы с наименьшей из всех образцов интенсивностью в спектрах EXAFS (спектр B, рисунок 3).

## II. Синтез наноразмерных металлических частиц палладия

Для исследования влияния режимов формирования металлических наночастиц Pd из соединений  $Pd^{2+}$  на стадии восстановления образец предшественника - соединения  $Pd^{2+}$ , нанесенное на поверхность углеродного носителя, разделили на 5 частей и восстанавливали в токе водорода до температуры 250, 350 и 450°C со скоростью нагрева 1,5°C/мин и 10°C/мин, соответственно. В таблице 1 представлены характеристики удельной поверхности  $S_{вэт}$ , объема пор полученных нанесенных катализаторов и

соответствующий средний размер частиц палладия, определенный методом хемосорбции CO.

Таблица 1 - Состав и свойства синтезированных образцов 6% Pd/C

Код	$T_{восст.}$	Скорость нагрева, °C/мин	$D_{Pd}$ , нм	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г
G-01	250	1,5	4,1	401	0,7
G-02	350	1,5	4,2	399	0,8
G-03	450	1,5	6,9	402	0,8
G-04	250	10,0	4,1	401	0,9
G-05	350	10,0	4,1	403	0,7

Согласно полученным данным средний размер частиц Pd для образцов G-01, G-02, G-04 и G-05 составляет около 4 нм, для образца G-03 средний размер частиц Pd увеличивается до 6,9 нм. Таким образом, температура и скорость восстановления предшественника практически не оказывают влияние на средний размер образующихся частиц Pd. Однако температурная обработка при 450°C приводит к спеканию активного компонента и уменьшению доступной поверхности активного компонента.

Данные порометрического анализа указывают на то, что для всех образцов, подвергшихся восстановительной термообработке удельная поверхность и объем пор катализатора практически не меняются в диапазоне температур 250 – 450°C. Это указывает на то, что в ходе восстановления не происходит заметного деструктивного изменения образцов катализатора.

## III. Исследование электронного состояния палладия после восстановительной термообработки

Для исследования влияния режимов формирования металлических наночастиц Pd из соединений его предшественника методом РФЭС проведено исследование электронного состояния палладия в образцах G-01÷G-05 (рисунок 5). Для всех образцов G-01÷G-04 характерно образование преимущественно металлического палладия и незначительной фазы оксидов палладия, образовавшихся при выносе образцов на воздух. В отличие от образцов G-01÷G-04 в образце G-05 (верхняя кривая на Рис. 5) на поверхности углеродного носителя не было обнаружено палладия. По-видимому, при быстром нагревании образца до температуры 350°C происходит быстрая пассивация частиц металла продуктами взаимодействия углеродного носителя с водородом либо интенсивная миграция частиц палладия в поры носителя в область, недоступную для РФЭС анализа.

## IV. Активность наноразмерных металлических частиц палладия в реакции гидродебензилирования

Полученные образцы нанодисперсного Pd, нанесенного на углеродный носитель Сибунит, протестированы в реакции гидродебензилирования ацилирования 3, ГБ с целью получения 4, ТАДБ. Согласно данным, приведенным в Таблице 2, образцы G-01, G-02, G-04 проявляют достаточно высокую каталитическую активность, выход ТАДБ на первом цикле составляет 75, 81 и 82 мас.% соответственно.

Причем образец G-01 характеризуется достаточно высокой стабильностью, данный катализатор обеспечивает проведение 5 циклов реакции без добавления свежего катализатора.

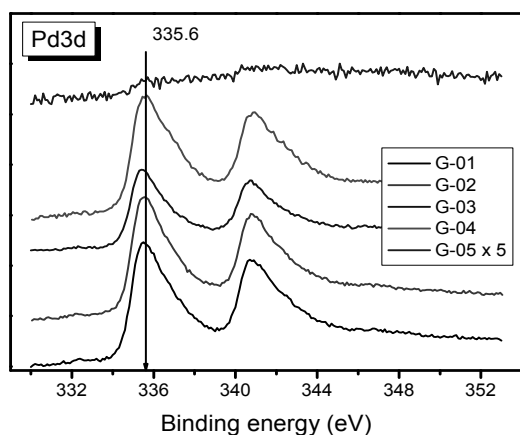


Рисунок 5 - РФЭС образцов G-01÷G-05 Pd/C

Таблица 2 - Каталитические свойства образцов Pd/C в реакции гидродебензилирования 3 → 4

Образец	Кол-во погл. H <sub>2</sub> , mV	Время, час	Кол-во циклов	Выход ТАДБ, %
G-01	496	24	1 цикл	75
	445	25	2 цикл	73
	392	23	3 цикл	44
	515	27	4 цикл	53
	399	27	5 цикл	21
G-02	497	47	1 цикл	81
	482	30	2 цикл	71
G-03	234	23	1 цикл	0
G-04	542	78	1 цикл	82
	383	26	2 цикл	42
G-05	100	24	1 цикл	0

Образец G-05, восстановление которого проводили до температуры 350°C с высокой скоростью, не проявляет каталитическую активность в отличие от образца G-02, восстановление которого проводили до этой же температуры 350°C, но со скоростью в 7 раз ниже. Согласно данным хемосорбции CO скорость и температура восстановления не повлияли на дисперсность Pd и на его доступность для молекул CO в образцах G-02 и G-05 (таблица 1). По-видимому, в режиме быстрого восстановления образование металлических частиц палладия происходит в порах катализатора, недоступных для крупных молекул ГБ. Образец G-03 также не проявляет каталитической активности в реакции гидродебензилирования ГБ, что может быть связано со структурной чувствительностью реакции гидродебензилирования-ацилирования. Согласно данным CO хемосорбции (таблица 1) в ходе формирования металлического палладия в восстановительной атмосфере при на-

гревании до 450°C происходит укрупнение частиц Pd до 6,9 нм по сравнению с частицами палладия размером 4,1 нм, образующимися при восстановлении в таком же режиме до температуры 250°C и 350°C. Следует отметить, что спекание частиц палладия не наблюдается при нагревании вплоть до 350°C.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены оптимальные условия формирования металлических нанодисперсных частиц палладия на поверхности углеродного носителя каталитически наиболее активных и стабильных в важной реакции гидродебензилирования-ацилирования ГБ.

#### Литература

1. US Patent 5739325.
2. Сысолягин С.В., Лобанова А.А., Черникова Ю.Т., Сакович Г.В. // Успехи химии. – 2005. – №7. – С. 815-821.
3. Mathieu J., Stucki H. // Chimia. – 2004. V. 58. – P. 383-387.
4. Simpson R.L., Urtiew P.A., Ornellas D.L., Moody G.L., Scribner K.J., Hoffman D.M. // Propell. Explos. Pyrot. – 1997. – V. 22. P. 249-254.
5. Koskin A.P., Simakova I.L., Parmon V.N. // React. Kinet. Cat. Lett. – 2007. - V. 92. - №12. -P. 293-302.
6. Koskin A.P., Simakova I.L., Parmon V.N. // Russian Chemical Bulletin. – 2007. – V. 56. - №12. – P. 2370 - 2375.
7. Троицкий С.Ю., Просвирина И.П., Кривенцов В.В., Симакова И.Л. Исследование процессов дезактивации палладиевых катализаторов реакций гидрирования. // Тез. докл. конференции «Химия, технология и применение высокоэнергетических соединений» посвященная памяти В.В. Бахирева, 13-16 сентября 2011 г, Бийск. - С. 12 - 13.
8. Симакова И.Л., Пармон В.Н. Гидродебензилирование в присутствии Pd/C – ключевая стадия синтеза 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана. // Российский конгресс по катализу «Роскатализ», 3-7 октября 2011 года, Москва, Россия, Флэш-карта, УД-III-19.- Т. 1. - С.145.
9. Троицкий С.Ю., Симакова И.Л., Пармон В.Н. Повышение устойчивости Pd/C к дезактивации в реакции гидродебензилирования. //Российский конгресс по катализу «Роскатализ», 3-7 октября 2011 года, Москва, Россия, Флэш-карта, СД-II-55.
10. ICSD/Retrieve Database, ICSD Collection Codes: 76148, 64915, 64916, 64920, 64922 for metal - Pd<sup>0</sup>.
11. Троицкий С.Ю., Чувилин А.Л., Богданов С.В., Мороз Э.М., Лихолобов В.А. // Известия РАН Сер. Химическая. – 1996. - №6. - С. 1366-1372.
12. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E. (Editor). // C.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota. - 1978.

# ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Pd/C НАНОСИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ

И.Л. Симакова, В.Н. Пармон

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, пр-кт Ак. Лаврентьева, 5;  
тел.: (383) 326-95-31; e-mail: simakova@catalysis.ru

Среди множества высокодисперсных и пористых систем, используемых в качестве адсорбентов, а также носителей, катализаторов, пористых электродов и т.д. важное место занимают пористые углеродные материалы. Их отличительные особенности: высокая специфическая удельная адсорбционная и каталитическая активность при достаточной стабильности в неокислительных средах, возможность варьирования удельной поверхности и эффективного размера пор, широкий ассортимент форм конечного продукта – от порошка, гранул и блочных изделий до пленочных, волокнистых и тканых материалов [1].

В области химии высокоэнергетичных материалов в последние десятилетия огромное внимание уделяется изучению свойств 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло [5.5.0.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,9</sup>]додекана (гексанитрогексаазазавюрцитан, CL-20) и поиску эффективных методов синтеза этого полициклического нитрамина [2, 3]. Одна из стадий этого метода заключается в реакции гидрогенолиза связи CN, которая требует большого количества дорогого катализатора Pd/C, быстро дезактивирующегося в условиях реакции. Другие катализаторы гидрирования оказались не активны в реакции гидрогенолиза, либо использовать их не было возможности из-за высокой агрессивности реакционной среды. Проблему дезактивации катализатора пытались решить, оптимизируя условия реакции, однако существенно увеличить стабильность Pd/C не удалось. Другая возможность создания недорогого промышленного метода синтеза CL-20 заключается в улучшении эксплуатационных характеристик Pd/C, то есть создание катализатора более стабильного к процессам дезактивации, но исследования в данном направлении до недавнего времени практически не проводились.

В данной работе, также направленной на разработку относительно дешевого промышленного метода синтеза CL-20, основное внимание уделено разработке катализатора Pd/C более активного и устойчивого к процессам дезактивации путем изменения текстурных свойств углеродного носителя.

Палладиевые катализаторы дебензилирования синтезировали методом адсорбции PdCl<sub>2</sub> на углеродном носителе Сибунит (фракция 40-70 мкм) из водного раствора при комнатной температуре с последующим восстановлением. Определение процентного содержания металла на углеродном носителе проводили рентгеноспектральным методом на флуоресцентном анализаторе VRA-30 с Сг-анодом

рентгеновской трубки. Содержание благородного металла в катализаторах составляло 6 мас. %.

Удельная поверхность и пористость образцов углеродного носителя определены методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора удельной поверхности Sorptomatic 1900.

Тестовые эксперименты по гидродебензилированию 2,4,6,8,10,12-гексабензил-2,4,6,8,10,12-гексаазазавюрцитана в его дибензильное производное (ТАДБ) проводили на установке, включающей в себя термостатированный автоклав (объем 150 мл), снабженный системой подачи газообразного реагента (водорода). Количественное измерение объема поглощенного водорода проводили с использованием измерительного прибора «Сапфир».

## I. Характеристики углеродного носителя

Основные характеристики экспериментальных образцов углеродного носителя (УН) сведены в таблицу 1. Представленные в таблице 1 параметры пористой структуры углей определяли по адсорбции N<sub>2</sub> при 77 К с использованием автоматической волюметрической установки ASAP 2400 (Micromeritics). По начальному участку изотермы адсорбции N<sub>2</sub> в области  $P/P_0 = 0.05-0.2$  вычисляли величину удельной поверхности по БЭТ ( $S_{БЭТ}$ ), а по величине адсорбции N<sub>2</sub> при  $P/P_0 = 0.98$  – суммарный объем пор ( $V_{\Sigma}$ ) диаметром < 110 нм. Объем микропор, доступных для азота при 77 К, определяли сравнительным методом [4], который аналогичен  $\alpha_s$ -методу Синга или  $t$ -методу де Бура. Объем микропор составил 0.00 см<sup>3</sup>/г. Средний диаметр пор ( $D_{cp}$ ) вычисляли по моделям БЭТ как  $D_{cp} = 0.4 \cdot V_{\Sigma}/S_{БЭТ}$ .

Таблица 1 - Фракционный состав и текстурные характеристики экспериментальных образцов УН

Марка Сибунита	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, $V_{\Sigma}$ см <sup>3</sup> /г	$D_{cp}$ , нм	Фракция, мкм
C1-1	314,7	0,43	54,6	<40
C1-2	317,5	0,38	48,4	40-70
C1-3	300,7	0,37	49,0	70-100
C3-1	387,9	0,71	73,4	<40
C3-2	369,0	0,61	66,1	40-70
C3-3	375,2	0,62	66,5	70-100

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что в рамках данного исследования в качестве углеродных носителей для приготовления катализаторов Pd/C выбраны мезопористые углеродные носители, отличающиеся по удельной поверхности, от 300 до 375 м<sup>2</sup>/г, по суммарному объему пор, от 0.37 до 0.71



см<sup>3</sup>/г, а также по распределению пор по размерам, от 48,4 до 73,4 нм.

## II. Наноразмерные Pd/C системы в реакции гидродебензилирования

На основе полученных образцов углеродного носителя нами были синтезированы 6 образцов катализатора 6 мас.% Pd/C по методике в качестве которой была выбрана методика, разработанная в ИК СО РАН. Каталитическая активность образцов в реакции гидрогенолиза связи CN представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние пористой структуры УН на каталитические свойства в реакции гидродебензилирования

Катализатор	Кол-во H <sub>2</sub> , mV	Время, сек	Стадия	Выход ТАДБ, %
С3-1	481	86700	1 цикл	83
	428	74700	2 цикл	63
	387	72200	3 цикл	нет
С3-2	541	88500	1 цикл	79
	472	95400	2 цикл	79
	438	89300	3 цикл	60.5
	436	150400	4 цикл	44
	351	85100	5 цикл	6
С3-3	484	83650	1 цикл	80.6
	449	75600	2 цикл	74.2
	450	88300	3 цикл	65
	314	76500	4 цикл	нет
С1-1	483	81300	1 цикл	82
	436	85150	2 цикл	65
	383	65000	3 цикл	нет
С1-2	423	81850	1 цикл	53
	388	87650	2 цикл	22
С1-3	456	97400	1 цикл	65
	330	70000	2 цикл	нет

Согласно полученным данным наибольшей активностью обладают образцы С3-1, С3-2 и С3-3, характеризующиеся наиболее высокой удельной поверхностью и наибольшим размером пор. Важно отметить, что образец С3-2 является наиболее стабильным и позволяет проводить 4-5 циклов реакции без добавления свежего катализатора. В целом, катализаторы серии С1 значительно уступают по каталитической активности катализаторам серии С3.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние фракционного состава и текстурных характеристик экспериментальных образцов УН на каталитическую активность и стабильность нанесенных Pd/C наносистем в реакции гидродебензилирования-ацилирования, показано, что каталитические свойства можно варьировать в зависимости от параметров носителя и найдены оптимальные параметры углеродного носителя.

### Литература

1. Фенелонов В.Б. – Пористый углерод. – 1995. – Новосибирск. – 518 С.
2. Mathieu J., Stucki H. // *Chimia*. – 2004. - V. 58. – P. 383-387.
3. Bellamy A.J. // *Tetrahedron*. – 1995. - V. 51. - No.16. - P. 4711-4722.
4. Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu. // *Pure Appl. Chem*. – 1989. – V. 61. - P. 1913–1920.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК НА СТЕКЛЯННЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ОСНОВАНИЯХ

И.И. Бобринецкий, А.И. Комаров, А.С. Селезнёв, А.М. Маловичко, К.Ф. Ахмадишина, Д.М. Киреев

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5,  
e-mail: vkn@nanotube.ru

Прозрачные электроды являются необходимыми компонентами множества современных устройств, таких как сенсорные экраны, жидкокристаллические (далее - ЖК) дисплеи, гибкие дисплеи, органические светоизлучающие диоды, солнечные батареи и т.п. В общем случае, данные электроды создаются при вакуумном распылении проводящих оксидов, наиболее распространенным из которых является оксид индий-олово (далее - ИТО) [1]. Тем не менее, у ИТО есть ряд недостатков (низкая механическая прочность, низкий производственный выход годных, высокий коэффициент отражения, высокая стоимость, использование сложных и экологически опасных химических процессов в технологии), что приводит мировое научное сообщество к поиску новых материалов, способных заменить его [2]. Кроме того, если рассматривать возможность создания принципиально новых, имплантируемых электронных устройств, ИТО невозможно использовать.

Одним из возможных альтернативных материалов для создания прозрачных проводящих гибких электродов являются углеродные наноматериалы (графены, нанотрубки) [3]. В мировой литературе на тему создания прозрачных проводящих пленок из углеродных нанотрубок (далее - УНТ) написано немало статей и обзоров, описывающих большое разнообразие методов создания тонких проводящих пленок из УНТ [4]. Некоторые из этих методов подразумевают под собой создание водного раствора углеродных нанотрубок (далее - УНТ или НТ) с поверхностно-активными веществами (далее - ПАВ) а)далее. В большинстве работ используется именно

Роль ПАВ в данном случае сводится к разделению УНТ между собой: молекулы поверхностно-активного вещества, будучи амфифильными соединениями, не позволяют нанотрубкам коагулировать и агломерироваться, вследствие чего раствор остается гомогенным на протяжении многих недель.

В настоящем сообщении предложены методики формирования прозрачных проводящих пленок на основе углеродных нанотрубок на поверхности стеклянных и гибких подложек.

### 1. Методика создания пленок

В качестве подложки использовался полиэтиленнафталат и стекло.

При нанесении углеродных нанотрубок из раствора БСА на стекло применялся метод "раскатывания". Достоинством такого метода является то, что при раскатывании материала с помощью цилиндра по поверхности увеличивается площадь соприкосновения материала с подложкой, а следовательно, уменьшается толщина пленки. Это соответственно, увеличивает оптическую прозрачность; во-вторых, это увеличение гомогенности получаемых пленок. Также у метода есть особенность, связанная с явлением смачиваемости. Было показано, что при достижении некоторой критической концентрации НТ и БСА в водном растворе, поверхность стекла не смачивается, вследствие чего метод «раскатывания» становится не применимым. В эксперименте установлено, что предельная концентрация, при которой уже невозможно было «размазать» каплю - 0.01% НТ при 0.04% БСА.

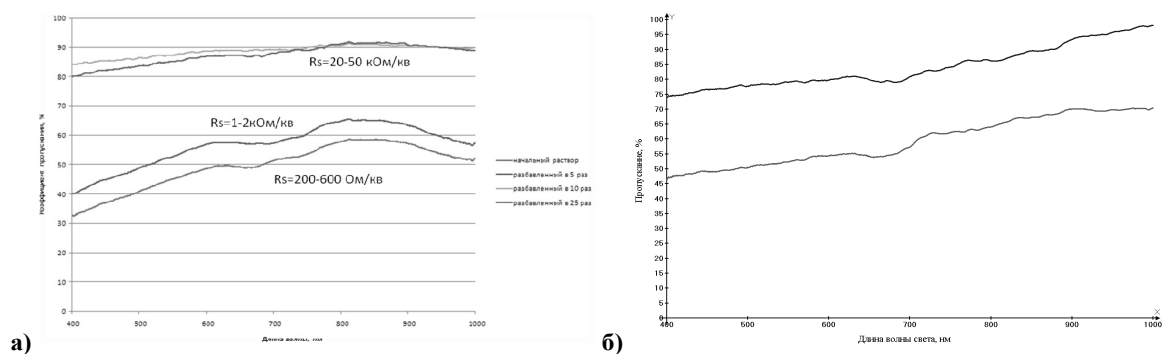


Рисунок 1 - а) Спектрофотометрические кривые для 4-х образцов, отличающихся друг от друга концентрацией раствора; б) спектрофотометрические кривые для углеродных нанотрубок, осажденных на поверхность ПЭН из раствора ЦТАБ (зеленый график) и из раствора ДСН (красный график). водный раствор нанотрубок с добавлением ПАВ.

Для создания проводящих слоев на поверхности полимера были использованы однослойные углеродные нанотрубки с чистотой 95 масс %. Нанотрубки помещались в водный раствор ПАВ с концентрацией 0,5% масс, что существенно меньше критической концентрации мицеллообразования (ККМ) для использованных ПАВ (ККМ ЦТАБ составляет 1 мМ, для ДСН: 7-10 мМ). Было использовано несколько типов ПАВ: цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) (концентрация 0,014 мМ) и додецилсульфат натрия (ДСН) (концентрация 0,017 мМ). Формирование коллоидного раствора производилось с помощью ультразвуковой обработки, в течение нескольких суток. Перед нанесением подложка отмывалась в 2-пропанол. Затем, на подложку с помощью микродозатора наносился ранее приготовленный раствор НТ. Далее подложку с нанесенными УНТ отжигались при температуре менее 120 °С на воздухе (120 температура стеклования полиэтиленафталята). После отжига на структуру с помощью магнетрона и маски создавались палладиевые контакты. Палладий согласно работе [5] является предпочтительным материалом, обеспечивая лучший контакт с углеродными нанотрубками.

## 2. Измерение коэффициента пропускания

Оптические измерения полученных пленок проводились на УФ-видимый свет спектрофотометре «СФ-2000, ОКБ "Спектр"»,

На рисунке 1 а) приведены спектрофотометрические кривые для 4-х образцов, отличающих друг от друга лишь концентрацией исходного раствора, и значения поверхностного сопротивления для них. Как видно из приведенных графиков, существует прямая зависимость между коэффициентом пропускания и поверхностным сопротивлением пленки. То есть, чем больше коэффициент пропускания, тем менее перколирована сетка из нанотрубок, а следовательно, меньше поверхностное сопротивление.

В случае пленок углеродных нанотрубок на поверхности ПЭН, осажденных из растворов ПАВ, наблюдается корреляция топографии и коэффициента пропускания. Большая величина такового для углеродных нанотрубок, осажденных из раствора ДСН объясняется наличием щелей между островками высохшего ПАВ, тогда как высохший ЦТАБ покрывает поверхность полимера сплошной пленкой. Поверхностное сопротивление пленки углеродных нанотрубок, осажденных из раствора ЦТАБ составляет 4,8 МОм, осажденных из раствора ДСН – 2,6 МОм.

## 3. АСМ-исследование пленок

Морфология поверхности исследовалась в атомно-силовом микроскопе Solver P-47 (NT-MDT) (Рисунок 2).

Из рисунка 2 хорошо видны отличия в морфологии пленок углеродных нанотрубок, осажденных из раствора БСА и из растворов ЦТАБ и ДСН. В первом случае пленка представляет собой плотную сетку углеродных нанотрубок, по-видимому переплетающихся по всей толщине образца (её бы еще знать:). В случае же осаждения из ЦТАБ имеем похожую картину, однако, молекулы ПАВ создают на

поверхности полимера террасы, высотой от 1,4 до 20 нм, и по-видимому нанотрубки в этом случае находятся только на поверхности террас. В случае использования ДСН наблюдается создание протяженных массивов (толщиной 230-280 нм) высохшего ДСН под которыми располагается сетка углеродных нанотрубок (менее плотная, относительно двух других образцов). Такое поведение предположительно вызвано различиями в типе ПАВ: ЦТАБ - катионогенный ПАВ, а ДСН - анионогенный. Такое различие ведет к тому, что в общем случае положительно заряженная углеродная нанотрубка в одном случае будет притягиваться к гидрофильной "голове" молекулы ПАВ (в случае ЦТАБ), а в другом отталкиваться от нее (ДСН). В последнем случае получается, что ДСН своим гидрофобным "хвостом" прижимает нанотрубку к поверхности полимера. Тогда как в случае с ЦТАБ нанотрубка остается у гидрофильной "головы" и оказывается на поверхности структуры.

## 4. Электрофизические свойства

Электрофизические свойства исследовались с помощью ИППП (измеритель параметров полупроводниковых, ОАО «МНИПИ», Белорусия), с использованием 4-х зондового метода, а также с помощью универсального тестера.

Показано, что при осаждении нанотрубок из БСА на стекло при трех итерациях "раскатывания" материала по поверхности сопротивление составляет порядка 4-9 МОм/см.

Измерения сопротивления пленки нанотрубок на поверхности полимера показали среднее значение сопротивления около 10 МОм/см.

При сгибании такой пленки до угла  $\approx 180^\circ$  наблюдалось изменение проводимости структур. При сгибе образцов пленкой УНТ наружу среднее изменение сопротивления составило  $\approx 40\%$ , тогда как при сгибе трубками вовнутрь сопротивление почти не изменилось (увеличением менее чем на 1%). Таким образом показано, что прозрачные пленки как на стекле, так и на полимере имеют сопротивление порядка МОм. Показано, что при изгибе полимера сопротивление пленки нанотрубок на нем меняется в широких пределах и зависит от способа сгибания. После распрямления сопротивление как правило не восстанавливается до исходного.

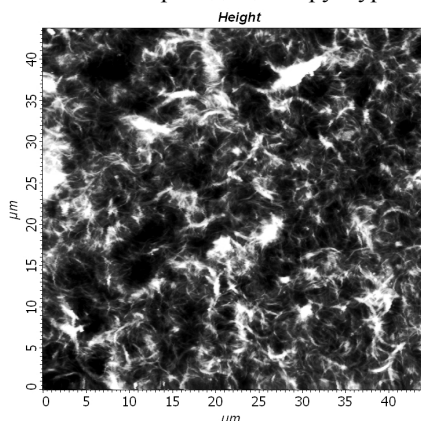
## Выводы

В работе было проведено комплексное исследование характеристик прозрачных проводящих пленок на различных прозрачных подложках.

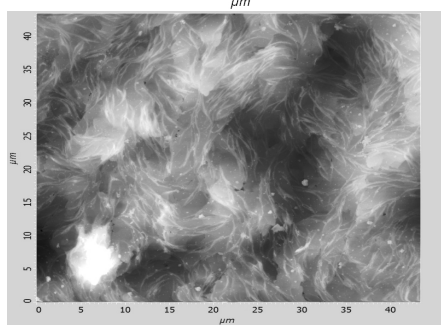
Показано, что существует предельная концентрация, при которой возможно нанесение раствора УНТ в БСА на стекло. Установлено, что при использовании метода "раскатывания" для получения стабильных характеристик проводимости требуется 3 итерации.

При осаждении углеродных нанотрубок из растворов ПАВ на полиэтиленафталят получают прозрачные проводящие пленки, причем проводимость не сильно зависит от типа ПАВ и меняется при изгибе пленки. Визуализация поверхности с помощью

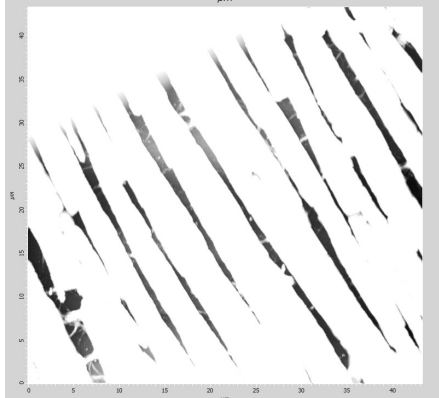
АСМ показала возможность отделять проводящие слои варьируя тип ПАВ, создавая таким образом многослойные проводящие структуры.



А)



Б)



В)

Рисунок 2 – АСМ изображение поверхности прозрачной пленки с углеродными нанотрубками, осажденными из ПАВ на поверхность: а) покровного стекла из раствора с БСА, б) полиэтилен нафталата из раствора ЦТАБ, в) на поверхность полиэтилен нафталата из раствора ДСН.

### Литература

1. O'Neill B. Indium market forces, a commercial perspective // Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 35th IEEE. – 2010.
2. Yang L., Zhang T., Zhou H., Price S.C., Wiley B.J., You W. Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes // ACS Nano 2011, ASAP, DOI: 10.1021/am2009585.
3. Yongsheng Chen, Yanfei Xu, Kai Zhao, Xiangjian Wan, Jiachun Deng, Weibo Yan. Towards Flexible All-Carbon Electronics: Flexible Organic Field-Effect Transistors and Inverter Circuits Using Solution-Processed All-Graphene Source/Drain/Gate Electrodes // Nano Res. 2010, 3(10): 714–721.
4. Liangbing Hu, David S. Hecht, and George Gruner. //Chem. Rev. - 2010, 110 (10), pp 5790–5844.
5. A. Maiti, J. Hoekstra, J. Andzelm, N. Govind, A. Ricca, A. Svizhenko, H. Mehrez, and M. P. Anantram. Electronic transport through carbon nanotubes effect of contacts, topological defects, dopants and chemisorbed impurities //NSTI- Nanotech. – V.3. – 2005. – P. 236 – 239.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКТОВ

*Т.Н. Патрушева, Н.Ю. Снежко, А.В. Рыженков, В.А. Шаран*

Сибирский федеральный университет, 660044, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: pat55@mail.ru

Нанотехнология в основном оперирует растворными методами, которые обуславливают однородность и снижение температурных режимов процессов. Нанонаука может добиться реальных успехов лишь тогда, когда появятся экономически выгодные технологии. Использование малозатратной экстракционно-пиролитической технологии позволяет получить наноразмерные пленки простых и сложных оксидов на поверхностях любой сложности и размеров, при этом отсутствие примесей гарантирует максимальные функциональные характеристики материалов. Химическая однородность продуктов термического разложения органических солей металлов обеспечивается способом получения прекурсоров экстракцией из водных сред. Морфологическая однородность получаемых материалов определяется использованием растворов и паст для их получения, что является залогом образования большого количества центров кристаллизации сложнооксидных материалов. В результате термолиза экстрактов образуются частицы субмикронных размеров, обладающие большим запасом потенциальной энергии.

Микрофотография смачивающей пленки демонстрирует формирование упорядоченных ансамблей в смеси экстрактов иттрия, бария, меди. Формирование упорядоченных структур происходит объясняется ван-дер-ваальсовым взаимодействием частиц, а также особенностями течения жидкости в испаряющейся капле. Таким образом, в смачивающих пленках структурирующие эффекты и изменение растворимости на границе твердой и жидкой фаз приводит к упорядоченной адсорбции катионов металлов на поверхности подложки. Это способствует образованию наноструктур.

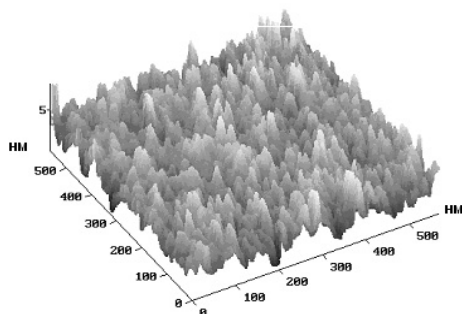


Рисунок 1 - АСМ пленки  $InSnO$

Экстракционно-пиролитическим методом получены наноразмерные тонкие пленки кобальтового феррита с размером зерен 17 – 19 нм с высокой коэрцитивной силой  $H_c = 2000$  Э, проводящие прозрачные пленки оксида индия-олова, компактные

наноструктурные и мезопористые пленки диоксида титана, а также наноразмерные порошки диоксида титана.

Наноструктуры естественно подходят для использования квантовых эффектов. На основе наноструктурных пленок  $InSnO$  и  $TiO_2$  изготовлены солнечные ячейки, сенсibilизированные красителем. На основе оксида цинка, индия и олова делают лазерные и светоизлучающие диоды (голубые/ультрафиолетовые), детекторы. Он используется в тонкопленочных солнечных элементах, жидкокристаллических дисплеях и плоскопанельных дисплеях, в качестве прозрачных электродов в спинтронике, как активный слой при изготовлении полевых транзисторов, а также в сенсорике.

В настоящем сообщении приведены результаты по получению наноструктурных пленок оксида индия-олова, которые находят широкое применение в электронной технике.

С целью разработки ширококомасштабного метода получения ИТО пленок и повышения их чистоты с минимальными затратами, нами предложен экстракционно-пиролитический метод, который состоит из нескольких стадий: экстракции металлов из водных растворов, нанесения на подложку и пиролиз. При получении экстрактов происходит дополнительная очистка от примесей компонентов сложных или простых оксидов, что, в свою очередь, соответствует возросшим требованиям микроэлектроники, особенно к оптическим материалам. Последующее смешение экстрактов металлов в растворе обеспечивает равномерное распределение элементов в получаемом сложном оксиде.

Экстракция индия и олова проводилась из растворов их неорганических солей органическими карбоновыми кислотами, в частности, концентратом  $\alpha$ -разветвленных монокарбоновых кислот, содержащих 7 – 8 атомов углерода в молекуле при добавлении необходимого количества щелочи в соответствии с расчетом на заданную концентрацию экстракта. Полученные экстракты смешиваются в пропорции 9:1 с последующим пиролизом нанесенных на очищенную подложку смачивающих пленок. Состав и толщина пленки регулируются составом и концентрацией используемых смесей экстрактов.

Смешение экстрактов металлов в растворе обеспечивает равномерное распределение элементов в получаемом сложном оксиде.

Нанесение пленок осуществляли методом напыления на подложку, затем центрифугирования при скорости вращения 2500 об/мин. Установлено, что при скорости вращения менее 2000 об/мин происходит утолщение пленки в центре подложки, а при скорости вращения 3000 об/мин происходит утолщение пленки по краям.

Раствор экстрактов формирует на поверхности подложки смачивающую пленку, которую подсушивают при 100 – 130 °С в течение 1 минуты и затем подвергают пиролизу на воздухе при температуре 450 °С в течение 3 минут. При этом изменения соотношения компонентов сложных оксидов в смеси экстрактов не происходит.

Процессы нанесения пленок и пиролиза чередуют 5 – 30 раз в зависимости от требуемой толщины пленки. Оптимизация технологических процессов нанесения пленок с минимальным сопротивлением и высокой прозрачностью осуществлялась при варьировании температуры и времени отжига. Сопротивление пленок измеряли с использованием цифрового мультиметра VA 18B с записью данных на персональный компьютер.

Оптимизация по температуре и времени отжига была проведена для пленки толщиной 300 нм при температурах 20 – 650 °С. Мониторинг процесса отжига пленок на воздухе показал, что минимальное поверхностное сопротивление пленок 3,4 кОм наблюдалось после отжига при 420 °С в атмосфере воздуха (рисунок 2).

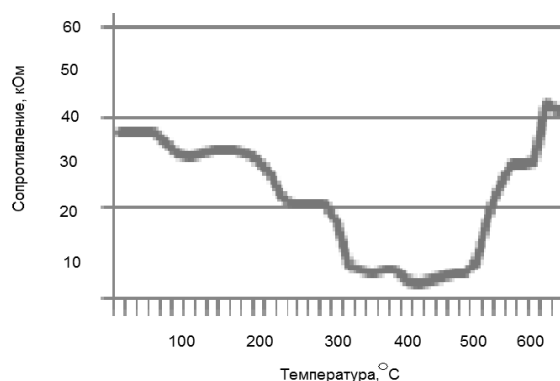


Рисунок 2 - Зависимости сопротивления от температуры при отжиге в атмосфере воздуха

Мониторинг процесса отжига пленок на воздухе при 420 °С проводился в течение 2 часов и показал, что сопротивление пленки ITO достигает минимального значения через 3 минуты отжига и остается на этом уровне при повышении времени отжига (рисунок 2). Для полного разложения органической фазы целесообразно проводить отжиг в течение 30 мин.

Сложнооксидные пленки, имеющие ионную проводимость, обладают сильной зависимостью сопротивления от температуры. При повышенной температуре ионы имеют большую подвижность, что приводит к снижению сопротивления, а при комнатной температуре сопротивление пленок повышается, поэтому сопротивление отожженных при 420 °С пленок при комнатной температуре составило 50 кОм.

С целью снижения сопротивления пленки проводился отжиг в вакууме при температурах 20 и 500 °С. Отжиг проводился в вакуумной камере Альфа-1 при вакууме порядка  $10^{-5}$  Па.

С целью снижения сопротивления пленки проводился отжиг в вакууме при температурах 20 и 500 °С. Отжиг проводился в вакуумной камере Альфа-1 при вакууме порядка  $10^{-5}$  Па.

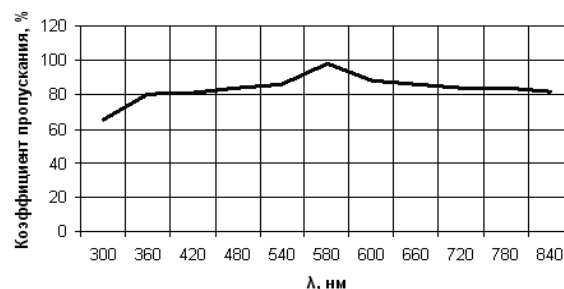


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента пропускания от фотонной длины волны

Исследования процессов получения прозрачных проводящих пленок InSnO показали, что пленки ITO с минимальным сопротивлением получают по экстракционно-пиролитическому методу после отжига на воздухе при температуре 450 °С в течение 3 - 30 мин и дополнительного кратковременного отжига в вакууме при 300 °С не более 3 минут.

Проводящие пленки ITO на стекле с довольно высоким сопротивлением целесообразно использовать для обогрева стекла. В предварительных экспериментах установлен факт нагрева поверхности стекла с 2,4 кОм пленкой ITO до 60 °С. Такое стекло можно использовать в автомобилях и витринах торговых центров в качестве антиобледенителя, а также для таяния снега на крышах зданий.

При снижении сопротивления открываются перспективы использования ITO пленок для сенситизированных красителем солнечных ячеек с повышенной эффективностью, а также для приборов электроники и тонких панелей дисплеев.

Широкомасштабная малозатратная технология способствует снижению стоимости покрытий и упрощению их производства.

## Литература

1. Патрушева Т.Н., Холькин А.И. Экстракционно-пиролитический метод получения функциональных материалов. М.: Комкнига. 2006 – 186 с.
2. Патрушева Т.Н. Растворные пленочные технологии. Учебное пособие. Красноярск. 2010. – 301 с.
3. Семикина Т.В., Комащенко, В.Н., Шмырева Л.Н., Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники // Электроника и нанотехнологии, 2010. - С. 12 -18.

# ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ Ni-NiO

О.С. Букина<sup>1</sup>, М.С. Рахимова<sup>1</sup>, Г.С. Бектасова<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский Федеральный университет, 634050, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: o.bukina@inbox.ru

<sup>2</sup> Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, Казахстан

Наиболее близкие значения постоянных кристаллических решеток никеля и NiO - одно из важнейших преимуществ этой системы для создания гетероперехода с хорошей эффективностью. Целью нашей работы является исследование возможности формирования в ферромагнитной матрице никеля квантовых точек оксида никеля с антиферромагнитным порядком – тонкопленочная система Ni-NiO.

Цель: исследовать тонкую магнитную структуру в пленках Ni-NiO, формирующуюся в результате взаимодействия ферромагнетика и антиферромагнетика.

Для реализации этой задачи были получены термическим осаждением в вакууме  $10^{-5}$  мм.рт.ст. пленки никеля на подложке из стекла и NaCl. Пленки никеля оказались покрытыми тонким слоем углерода, который осаждался из атмосферы вакуумной установки в процессе напыления. Для создания квантовых точек из NiO пленки помещались на нагретую поверхность на 1-2 с. В результате в отдельных участках слой углерода сгорал, и образовывались островки из NiO. Пленки отделяли от подложки монокристалла NaCl и помещали на сеточку-объектодержатель для исследования в электронном микроскопе.

Для исследования магнитной структуры пленок Ni-NiO использована электронная микроскопия высокого разрешения.

На рисунке 1 показана картина агрегации квантовых точек NiO на тонкой пленке никеля. Здесь видны белые участки антиферромагнитной фазы на ферромагнитном образце.

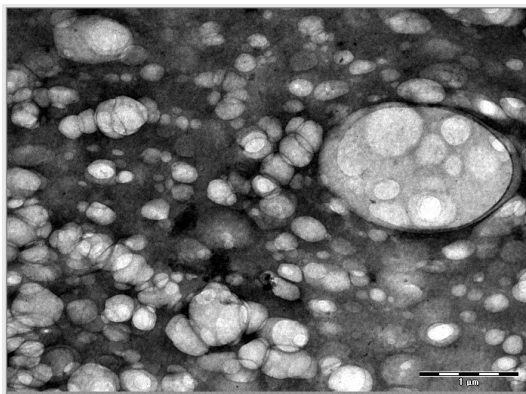


Рисунок 1- Электронно-микроскопическое изображение агрегации квантовых точек в пленочной системе Ni-NiO

## I. Оптические свойства

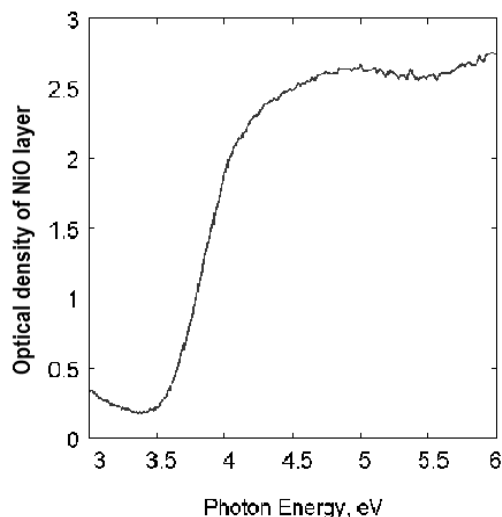


Рисунок 2 – Спектр оптической плотности пленки Ni- NiO измеренный на спектрометре Shimadzu UV-3600 с разрешением 0.015 эВ

В результате взаимодействия соседних ферро- и антиферромагнитных областей, появляются особые оптические свойства. На рисунке 2 показан спектр оптической плотности пленки никеля с островками NiO, измеренный на спектрометре Shimadzu UV-3600 с разрешением 0.015 эВ. Известно, что энергия запрещенной зоны [1] для оксида никеля (3,55 эВ) отличается от значения, полученного золь-гель процесса (3,7 эВ). Согласно работе [2], краем фундаментального поглощения в NiO следует считать энергию начала высокотемпературной области спектра поглощения, равную  $E_g=3.465$  эВ при 290 К.

Исследование спектра нелинейного двухфотонного и двухступенчатого поглощения в монокристалле NiO показало, что он имеет сложную форму и состоит из пиков очень высокой интенсивности (от 0,05 до 2,7 см/МВ). В области энергий 2,45-33 эВ спектр определяется переходами в d-d-состояниях иона  $Ni^{2+}$ . Определена ширина запрещенной зоны  $E_g=3.466$  эВ. Выше этой энергии особенности спектра обусловлены межзонными переходами из трех валентных подзон на дно зоны проводимости [2].

## II. Дифракция электронов

Картинки дифракции электронов были расшифрованы с помощью стандартных таблиц. На рисунке 3 представлены дифрактограммы исходного и отожженного образцов после коротких (0,5 секунды) отжигов.

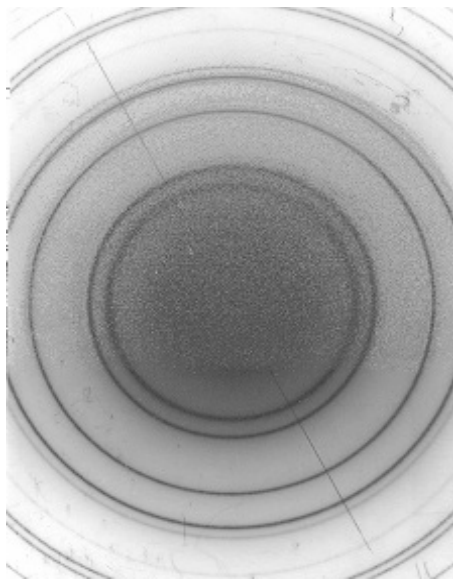


Рисунок 3 - Картина дифракции электронов, полученная с образца Ni. Видны рефлексы ГЦК – структуры никеля

### III. Магнитные свойства

Для измерения магнитных свойств пленок Ni - NiO (намагниченности насыщения и магнитной анизотропии) использовался традиционный метод вращающихся моментов на вращательном крутильном магнитометре (с чувствительностью  $2,6 \cdot 10^{-3}$  дин/см<sup>3</sup>) при комнатной температуре в полях до 4 кЭ.

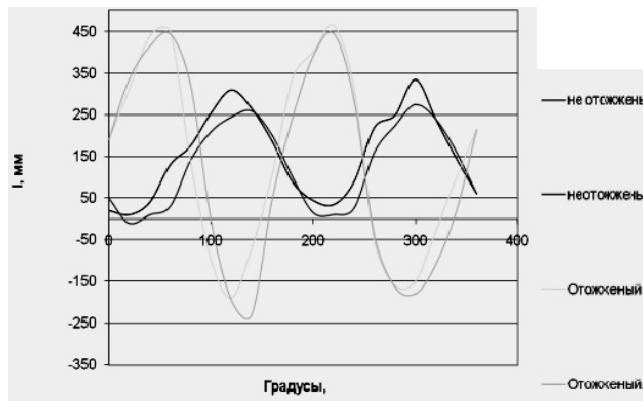


Рисунок 4 - Кривые крутящих моментов неотожженного и отожженного NiO (в сравнении)

Из рисунка 4 видно, что величина крутящих моментов после отжига увеличивается почти в два раза. Это связано с исчезновением карбида никеля с поверхности пленки. Карбид никеля является неферромагнитной фазой. Кроме того обменное взаимодействие между ферромагнитным никелем и антиферромагнитным NiO увеличивает анизотропию крутящего момента.

Кроме того обменное взаимодействие между ферромагнитным никелем и антиферромагнитным NiO увеличивает анизотропию крутящего момента за счет того, что магнитная структура имеет опреде-

ленную анизотропию, связанную с обменным взаимодействием ферромагнитного и антиферромагнитного слоев. Ось легкого намагничивания в таком образце направлена вдоль ориентации спинов антиферромагнитного домена и определяет энергию анизотропии. Эту энергию необходимо преодолеть, чтобы перемагнитить образец. В результате взаимодействия образца с магнитным полем величина крутящего момента увеличится за счет намагниченности, а также за счет анизотропии обменного взаимодействия

### IV. Магнитный контраст

О методах наблюдения тонкой магнитной структуры писал еще в 1962 году Z. angero [3]. Поведение намагниченности пленки под действием внешнего магнитного поля можно наблюдать в электронном микроскопе, если в каскаде объекта имеется подходящее устройство для перемагничивания.

Этим же автором показано [4], что размер доменной стенки в тонких пленках определяется энергией обмена и намагниченностью. Между толщиной доменной стенки  $D$ , постоянной энергией обмена  $A$  и намагниченностью  $M$  есть зависимость:

$$D \sim \sqrt{\frac{A}{M^2}}$$

Если подставить соответствующие значения, то величина доменной стенки будет порядка нескольких микрон для пленок железа.

### V. Наблюдение магнитного контраста

Магнитный контраст есть результат взаимодействия магнитной структуры образца с электронным лучом. Магнитная структура не является подобной доменной структуре ферромагнетиков. Мы не можем получить точную фокусировку и увидеть границы зерен при больших увеличениях, потому что величина магнитного поля объективной линзы больше  $\sim 10^4$  Э, и пленка железа находится в состоянии магнитного насыщения. Если образец магнитно неоднороден, например, состоит из областей ферромагнитного никеля и антиферромагнитной окиси никеля, то в этом поле формируется вихревая магнитная структура. Сам образец работает как маленькая магнитная линза, имеющая два фокуса.

Изображения формируются в этих двух положениях: в режиме недофокуса и в режиме перефокуса и можно увидеть магнитную структуру образца или магнитный контраст, создаваемый горизонтальной компонентой намагниченности. В точном фокусе изображение размыто. Домены будут видны в том случае, если внешнее магнитное поле объективной линзы поблизости от образца недостаточно для его намагничивания до насыщения. На практике это означает, что или

1) микроскоп должен работать с выключенной объективной линзой и с использованием проектора для получения картин при довольно малом увеличении, т.е. по методу, первоначально примененному Фуллером и Хейлом [5],

2) образец должен быть перемещен в положение, где магнитное поле достаточно мало.



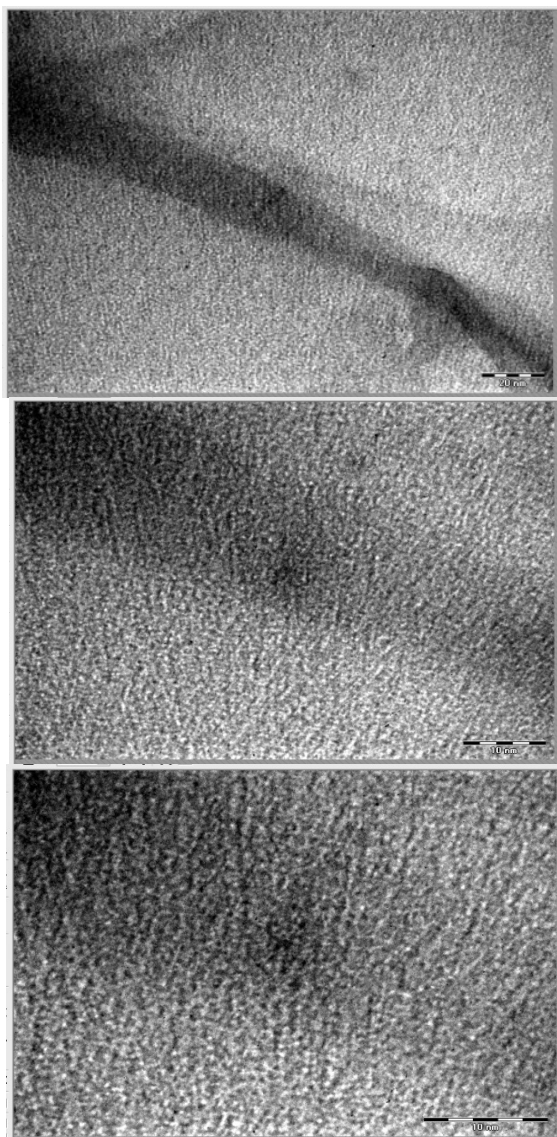


Рисунок 5. Изображения границы между двумя квантовыми точками при разных режимах работы: А) при небольшом увеличении; Б) Недофокус; В) Перефокусировка

Чтобы сфокусировать образец, объектив должен работать с уменьшенной силой, что увеличивает фокусное расстояние, т.е. при работе с ускоряющим напряжением 100 кВ требуемая сила объектива такова, что соответствует работе при 40 кВ [6]. При этих условиях разрешение, тем не менее, довольно хорошее (возможно  $\sim 50 \text{ \AA}$ ).

Чтобы получить четкие изображения доменных стенок, падающий пучок должен быть по возможности более параллельным; следовательно, конденсорная система дефокусируется для эффективного получения точечного источника на большом расстоянии над объектом. В нашем эксперименте мы сначала фокусировались на объекте (см. рисунок 5, А), затем меняли увеличение, в результате изображение

объекта расплывалось, а магнитный контраст становился ярче (см. рисунок 5, Б и 5, В).

## VI. Выводы

- А)
1. Обнаружено соответствие полученных пленок никеля и двуокиси никеля ГЦК – структуре.
  2. Обнаружено увеличение намагниченности пленок после окисления и образования в них квантовых точек.
  3. Обнаружена тонкая магнитная структура с помощью электронного микроскопа высокого разрешения

## Литература

1. W.F. Brown Релаксационное поведение тонкодисперсных магнитных включений = Relaxational Behavior of Fine Magnetic Particles // J. Appl. Phys. 1959. Т. 30. № 4. С. 130S-132S
  2. С.И. Шаблаев, Р.В. Писарев, Гигантское нелинейное поглощение в антиферромагнетике NiO // ФТТ. – 2003. - Т. 45. - №9. С 1660-1663
  3. Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов, Мир, Москва, 1968 Z. angero. Phys. 14, 203, (1962).
  4. W.Lisk Z. angero. Phys., 14, 200, 1962
  5. Silcox J., Phil. Mag.. 8, 7 (1963).
- Б)
- В)

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS – PbS

Н.А. Форостяная, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.Н. Ермаков, А.Ю. Чуфаров  
Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: natal-ku8@yandex.ru

Сульфид кадмия ( $E_g=2,4\text{эВ}$ ), обладающий высокой чувствительностью в видимой области спектра, имеет низкую деградационную стойкость, что сужает область применения тонких пленок на его основе. Однако проведенные исследования показали, что высокая деградационная и радиационная устойчивость сульфида кадмия может быть обеспечена за счет введения узкозонного сульфида свинца в структуру широкозонного полупроводника [1 – 5]. Одновременно у поликристаллических слоев на основе гетерофазного материала CdS – PbS возникает повышенная фоточувствительность, в силу которой пленки твердых растворов на основе сульфидов свинца и кадмия могут применяться в качестве функциональных оптических материалов в широкой области спектра.

Целью настоящей работы является получение и исследование твердых растворов  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  на основе сульфида кадмия методом ионообменного замещения, суть которого состоит в стехиометрическом замещении ионов кадмия  $\text{Cd}^{2+}$  из твердой фазы пленки CdS на ионы свинца  $\text{Pb}^{2+}$  из комплексного водного раствора соли свинца (II).

Термодинамическим критерием возможности протекания процесса служит разность произведений растворимости сульфидов свинца и кадмия. Для определения оптимальных условий ионного обмена был предложен способ априорной оценки концентраций компонентов реакционной смеси, основанный на применении известного из термодинамики уравнения изотермы химической реакции. Без учета электростатических взаимодействий ионов в растворе в предположении растворения поверхностного слоя пленки CdS это уравнение приобретает вид:

$$\Delta G = RT \ln \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} - RT \frac{PP_{\text{CdS}}}{PP_{\text{PbS}}} \quad (1)$$

Уточненный расчет по уравнению (1) показал, что при ионном обмене  $\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$  в тонкой пленке CdS, погружаемой в комплексный водный раствор соли свинца(II), изменение энергии Гиббса в зависимости от концентраций реагентов и температуры может составлять отрицательные значения в широком диапазоне pH. Данные расчетов были использованы в целях определения оптимальных начальных концентраций реагентов водного раствора для ионообменного замещения.

В качестве основы были выбраны полупроводниковые тонкие пленки сульфида кадмия, которые получались гидрохимическим способом из аммиачно-цитратного раствора, содержащего хлорид кадмия  $\text{CdCl}_2$ , цитрат натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , аммиак

$\text{NH}_4\text{OH}$  и тиокарбамид  $\text{CSN}_2\text{H}_4$ . Осаждение вели в течение 90 мин при температуре 353 К на ситалловые подложки марки СТ-50. Процесс повторяли торократно для увеличения толщины пленки.

Синтез пленок твердых растворов  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  методом ионного обмена заключался в погружении гидрохимически осажденной пленки CdS в водный раствор ацетата свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , содержащего добавки цитрата натрия  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  и гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Пленки в этой смеси выдерживались при температуре 363 К в течение 1; 3; 5; 6; 7; 10 часов.

### I. Тонкие пленки системы CdS - PbS

В настоящей работе были изучены состав, структура и морфология синтезированных полупроводниковых пленок свежесозданного сульфида кадмия и CdS, выдержанного в растворе соли свинца.

Электронно-микроскопические изображения получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM–5900LV в режиме вторичных электронов (SEI) с увеличением в 40000 раз.

На электронно–микроскопических изображениях пленок обращает на себя внимание значительная неоднородность по размерам кристаллитов в образцах пленок сульфида кадмия после их выдержки в течение 5 часов в водном растворе соли свинца по сравнению со свежесозданным слоем CdS (рисунок 1). В процессе ионообменного синтеза происходит образование глобул и агрегатов, диаметр которых достигает 1 мкм, сформированных в свою очередь из наноразмерных частиц (20-50 нм).

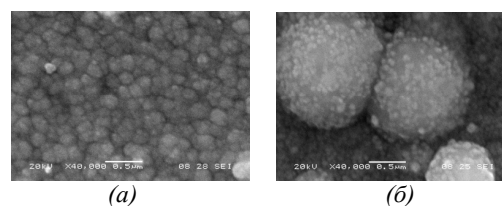


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические изображения пленки чистого сульфида кадмия (а) и CdS, выдержанного в растворе соли свинца в течение 5 часов

Поскольку в качестве подложечного материала был использован ситалл, а толщина полупроводникового слоя не превышала 0,6 мкм, нам не удалось с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН – 2.0 исследовать состав синтезированных пленок. Поэтому для изучения состава чистого сульфида кадмия и выдержанного в ком-

плексном растворе соли свинца были приготовлены аналогичные по составу и условиям получения порошки.

## II. Порошки системы CdS – PbS

Порошки чистого сульфида кадмия и выдержанного в комплексном растворе соли свинца были получены в объемах тех же растворов, что и тонкие полупроводниковые пленки, рассмотренные выше, при аналогичных условиях.

Полученные осадки исследовались методами рентгенографии, растровой электронной микроскопии и термографии. В качестве аналитического оборудования, в работе использовались: рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD - 7000 ( $2\theta = 20 - 80^\circ$  с шагом  $0,03^\circ$  и временем экспозиции 20 с.), ДСК – калориметр Setaram SETSYS Evolution (20 -  $600^\circ\text{C}$ , со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в потоке Ar (20 мл/мин.). Расшифровка данных рентгенофазового анализа с уточнением параметров элементарных ячеек производилась при помощи картотеки базы данных ICDD и программного обеспечения, позволяющего оперировать для этих целей методом Ритвелда (PowderCell).

По данным рентгеноструктурного фазового анализа все свежесажденные порошки находятся в полуаморфном состоянии и описываются сильно размытыми рефлексами предположительно гексагональной ( $P6_3mc$ ) и кубической ( $F\bar{4}3m$ ) модификаций CdS.

Термографические исследования порошков на основе CdS в среде аргона в области  $20 - 600^\circ\text{C}$  показывают, что на дифференциальных кривых порошков, выдержанных в растворе комплексной соли свинца, наблюдаются эндотермические эффекты, которые отсутствуют на термограммах порошков индивидуальных сульфидов CdS и PbS (рисунок 2).

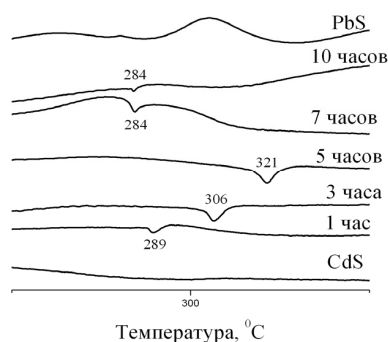


Рисунок 2- Термографические кривые порошков чистого сульфида кадмия и порошков CdS, выдержанных в растворе соли свинца в течении различного времени (участок  $250 - 350^\circ\text{C}$ )

Сопоставление температур эндоэффектов с фазовыми диаграммами Cd – S и Pb – S [6] дает основание полагать, что температуры эндотермических эффектов могут являться температурами полиморфных превращений, предположительно зависящих от времени ионного обмена и соответственно количества свинца в порошковой композиции.

Рентгеноструктурные исследования термографированных в интервале температур  $20 - 600^\circ\text{C}$  в среде аргона порошков на основе CdS показали, что они представляют смесь кристаллических фаз в виде гексагонального ( $P6_3mc$ ) сульфида кадмия CdS, оксида кадмия CdO ( $Fm\bar{3}m$ ) и сульфата свинца PbSO<sub>4</sub> ( $Pnma$ ). Суммарное количество оксида кадмия CdO и сульфата свинца PbSO<sub>4</sub> не превышает 8,8 масс. %.

В соответствии с электронно-микроскопическими исследованиями можно отметить, что средний размер частиц лежит в интервале 0,95–1,2 мкм. Энергодисперсионный анализ различных участков полученных порошков зафиксировал наличие свинца в образце, где время ионного обмена соответствовало 5 часам, его количество составило порядка 2 масс. %.

Исходя из анализа результатов, полученных при исследовании порошков CdS, выдержанных в комплексной соли свинца, а также кристаллических свойств сульфида кадмия, можно предположить, что при термографировании возможно формирование твердых растворов внедрения на основе объемно-центрированного CdS ( $F\bar{4}3m$ ). Его структура содержит 3 октаэдрических и 6 тетраэдрических междоузлий, способных вместить катионы с большим, чем катионы кадмия, радиусом, т.е. ионы свинца. Разница ионных радиусов кадмия и свинца в 12% делает возможным внедрение катионов Pb<sup>2+</sup> в структуру CdS, что может привести к формированию твердых растворов в системе CdS – PbS.

## Литература

1. Роках А. Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А. // Письма в ЖТФ – 2006. – Т. 32. – В. 1. – С. 58 – 64.
2. Роках А. Г., Стецюра С.В., Жуков А.Г., Сердобинцев А.А. // Письма в ЖТФ – 2003. – Т. 29. – В.2. – С. 23 – 29.
3. Роках А. Г., Матасов М.Д. // ФТП. 2010. – Т. 44. – В. 1. – С. 101 – 108.
4. Роках А. Г. Трофимова Н.Б. // ЖТФ – 2001. – Т. 71. – В. 7. – С.140 – 142.
5. Роках А. Г., Стецюра С.В., Сердобинцев А.А. // Известия саратовского ун-та – 2005. – Т. 5. – С. 92 – 101.
6. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник 3 – х томах. М.: Машиностроение. 2000.

**Раздел 4.**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ**  
**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) ПОРОШКОВ,**  
**НАНОСТРУКТУР И МАТЕРИАЛОВ**

# К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

Аникеева Г.М., Смолин А.Ю., Псахье С.Г.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, просп. Академический, 2/4  
anikeeva@ispms.ru

Одним из важных направлений нанотехнологий является создание биосовместимых материалов для применения в области протезирования и создание имплантатов. Важной особенностью этого направления является создания наноструктурных покрытий, свойства которых аметно отличаются от микро- и макроструктурных. Изучение таких объектов проводится с использованием новых методов, одним из которых является наноиндентирование, позволяющих объективно и достаточно точно оценивать характеристики поверхности наноматериалов. Процесс наноиндентирования широко изучается не только экспериментальными методами, но также и с помощью компьютерного моделирования, которое позволяет, как значительно сэкономить денежные ресурсы при проведении исследовательских работ, так и существенно расширить понимание сущности явлений, протекающих на столь малых масштабах.

В данной работе моделируется процесс наноиндентирования упрочняющих покрытий на титановой подложке методом подвижных клеточных автоматов (ПКА). В качестве модели механического поведения биоактивных  $MuBiNaF$ -покрытий [1] при проведении тестовых расчётов можно принять модель упруго-хрупкого тела. Эта модель характеризуется следующими параметрами: плотность  $\rho$ , упругий модуль сдвига  $G$ , упругий модуль объёмной деформации  $K$ , предел прочности  $\sigma_s$ . По данным [1, 2] для тестовых расчётов были выбраны следующие значения этих параметров:  $\rho = 7807 \text{ кг/м}^3$ ,  $G = 76 \text{ ГПа}$ ,  $K = 167 \text{ ГПа}$ ,  $\sigma_s = 1,82 \text{ ГПа}$ . Для описания подложки из наноструктурного титана [3] расчётов была выбрана модель упруго-идеально-пластического тела со следующими значениями параметров:  $\rho = 4500 \text{ кг/м}^3$ ,  $G = 41 \text{ ГПа}$ ,  $K = 100 \text{ ГПа}$ , предел текучести  $\sigma_y = 1 \text{ ГПа}$ .

## I. Математическая постановка задачи

В рамках метода ПКА [4] материал рассматривается как набор дискретных элементов, взаимодействующих по определенным правилам. Математическая постановка задачи методом представляет собой задачу Коши для системы уравнений движения Ньютона-Эйлера, описывающих пространственное перемещение и вращение всех взаимодействующих элементов. Для решения поставленных в работе задач, силы и моменты, действующие между автоматами, записаны с учётом реализации модели упруго-хрупкой и упруго-вязко-идеально-пластической сред.

Основным параметром состояния пары автоматов является их перекрытие (рис. 1), оно определяется формулой

$$h_{ij} = r_{ij} - r_{ij}^0 \quad (1)$$

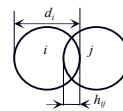


Рисунок 1 – Понятие перекрытия  $h_{ij}$  Рисунок 2 – К многочастичности межавтоматного взаимодействия

Следуя модели Винера-Розенблюта учет многочастичности взаимодействия (рис. 2) осуществляется по формуле:

$$h_{ij}^{n+1} = gh_{ij}^n + \sum_{k \neq j} C(ij, ik)h_{ik}^n + \sum_{l \neq j} C(ij, jl)h_{jl}^n \quad (2)$$

Механическая эволюция ансамбля клеточных автоматов определяется решением системы уравнений движения:

$$\begin{cases} m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i^\Omega + \sum_j \vec{F}_{ij}, \\ \vec{J}_i \frac{d^2 \vec{\theta}_i}{dt^2} = \sum_j \vec{K}_{ij}, \end{cases} \quad (4)$$

где  $\vec{F}_i^\Omega$  – объёмно-зависящая сила, действующая на автомат  $i$ ,  $\vec{K}_{ij} = q_{ij}(\vec{n}_{ij} \times \vec{F}_{ij})$ ,  $q_{ij}$  – расстояние от центра  $i$ -го автомата до точки его контакта с  $j$ -м автоматом, единичный вектор ориентации пары  $\vec{n}_{ij}$  определяется как  $\vec{n}_{ij} = (\vec{r}_j - \vec{r}_i)/r_{ij}$ ,  $r_{ij}$  – расстояние между центрами автоматов.

Механическое взаимодействие между двумя произвольными автоматами  $i$  и  $j$  определяется их свойствами, параметрами состояния и в парном приближении описывается силой, действующей со стороны  $i$ -го автомата на  $j$ -ый:

$$\vec{F}_{ij} = (\vec{p}_{ij} + \vec{f}_{ij}), \quad (5)$$

где  $\vec{p}_{ij}$  описывает парное центральное взаимодействие, а  $\vec{f}_{ij}$  – тангенциальное взаимодействие двух клеточных автоматов

Среднее значение компоненты  $\alpha\beta$  тензора напряжений в объеме дискретного элемента:

$$\bar{\sigma}_{\alpha\beta}^i = \frac{1}{V_i} \int_{S_i} x_\alpha t_\beta dS \rightarrow \frac{1}{V_i} \sum_{j=1}^{N_i} q_{ij} \cos \theta_{ij, \alpha} (F_p^{ij})_\beta \quad (6)$$

Здесь  $F_p^{ij}$  – полная сила, действующая на площадке контакта элементов  $i$  и  $j$  площадью  $S_{ij}$ . Она включает в себя нормальную и тангенциальную составляющие.

Основная идея использования напряжений заключается в возможности применения в методе частиц различных моделей, разработанных в рамках классической механики деформируемого твердого тела.

## II. Расчеты по индентированию биоактивных покрытий на подложке из титана

Исследовался модельный образец материала, состоящий из двух компонентов – титана и упроч-

няющего покрытия (MuBiNaF). При напылении упрочняющего покрытия между ним и титановой подложкой образуется переходный слой. При моделировании механические характеристики переходного слоя задаются как средние значения упругих модулей титана и покрытия.

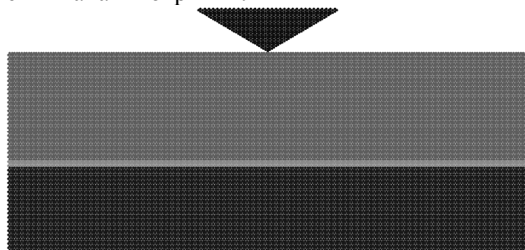


Рисунок 3 – Модель наноиндентирования, заполненная клеточными автоматами

Характерной особенностью поведения вязкохрупкого материала является появление трещин непосредственно под индентором (рисунок 4).

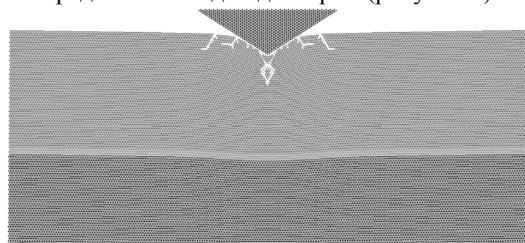


Рисунок 4 – Образование трещин под индентором

Напряжения на начальной стадии локализуется в области под индентором, далее они радиально распространяется в глубь материала. При достижении критического значения деформация в титановой подложке принимает пластический характер (рисунок 5).

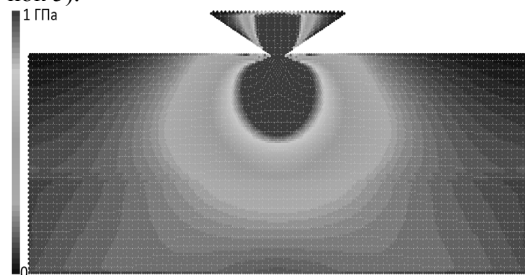


Рисунок 5 – Распределение интенсивности напряжений

### III. Анализ полученных результатов

Одной из целей проведения натуральных экспериментов по наноиндентированию является определение механических характеристик материала. В основном нахождение этих свойств осуществляется по методу Оливера-Фарра (МОФ) [5]. Для этого необходимо построение зависимости силы от глубины вдавливания ( $P-h$  диаграмма). Далее по ней согласно МОФ определяются упругие и пластические характеристики.

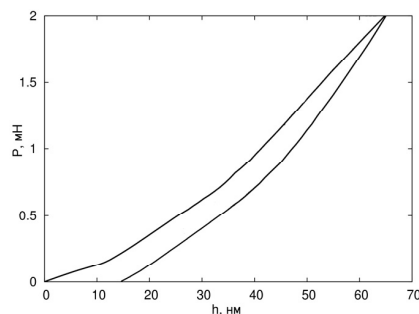


Рисунок 6 – Расчетная  $P-h$  диаграмма

На рисунке 6 приведена  $P-h$  диаграмма, полученная в результате моделирования. Ход диаграммы качественно соответствует упруго-пластическому поведению системы «покрытие-подложка». При этом диаграмма не дает нам представления о разрушении материала, а только показывает общий характер механического поведения системы.

Таким образом, полученные методом компьютерного моделирования результаты хорошо согласуются с данными натуральных экспериментов. По экспериментальным данным, а также результатам проведенных расчетов можно сделать вывод, что для адекватной оценки механических характеристик упрочняющих покрытий по методу Оливера-Фарра, необходимо чтобы они обладали одинаковыми упругими свойствами с подложкой [5]. Возможности компьютерного моделирования позволяют достаточно точно решать задачи по индентированию систем покрытие-подложка при различных соотношениях свойств покрытия и подложки. При этом совместное использование моделирования и эксперимента может лечь в основу новых методик, вместо метода Оливера-Фарра, которые позволят корректно измерять свойства тонких пленок и покрытий.

### Литература

1. D.V. Shtansky, Ph.V. Kiryukhantsev-Rorneev, I.A. Bashkova, A.N. Sheveiko, E.A. Levashov // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. 2010. - №28. - P.32-39.
2. Е.А. Левашов, Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев - Корнеев, М.И. Петржик, М.Я. Тюрина, А.Н. Шевейко // Деформация и разрушение материалов. 2009. - №1. - С.19-36.
3. В.И. Данилов, Л.Б. Зуев, И.О. Болотина, А.А. Загуменный // Физика металлов и металловедение. - 2008. - Т. 106. - N 3. - С.322-328.
4. Псахье С.Г., Остермайер Г.П., Дмитриев А.И., Шилько Е.В., Смолин А.Ю., Коростелев С.Ю. // Физическая мезомеханика. 2000. - Т. 3. - № 2. - С. 5–13.
5. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение. 2009. - 312 С.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ НАНОКАРБИДА ХРОМА

*И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский*

Сибирский государственный индустриальный университет,  
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, e-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Высший по содержанию углерода карбид  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  – износо- и коррозионностойкий, твёрдый, химически инертный материал – находит широкое применение в технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок безвольфрамовых твёрдых сплавов. Предложенная профессором Г.В. Галевским в 80-х годах 20 столетия технология плазменного синтеза карбида хрома основана на карботермическом восстановлении оксида хрома в газовой фазе и реализуется с использованием трёхструйного прямоточного плазменного реактора. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых плазмотрона ЭДП–104А суммарной мощностью до 50 кВт, установленные в камере смешения, в качестве плазмообразующего газа применяется азот. Реализация предлагаемой плазмометаллургической технологии в полной мере делает её экологически безопасной, обеспечивающей получение карбида хрома, близкого по составу к стехиометрическому, в виде нанопорошков с размером частиц 50–70 нм и возможность выделения в товарном виде высокодисперсной сажи и продукта улавливания цианистого водорода – технического цианида натрия. Наряду с достоинствами в данной технологии имеются такие недостатки, как технологическая и экономическая нецелесообразность использования в качестве карбидизатора технической пропан - бутановой смеси, требующей для переработки сложной по составу и генерации азотно-аммиачно-водородной плазмы, и плазмометаллургического реактора лабораторного уровня мощности.

В связи с этим целью настоящей работы является исследование плазменного синтеза нанокарбида хрома в условиях близких к промышленным, для достижения которой решались следующие задачи: проведение анализа современного состояния производства и применения карбида хрома; определение характеристик трёхструйного плазменного реактора; модельно-математическое исследование взаимодействия сырьевого и плазменного потоков; прогнозирование основных технологических показателей плазмометаллургического производства карбида хрома на основе результатов моделирования и выбор оптимального технологического варианта; реализация плазмометаллургической технологии производства карбида хрома, его физико-химическая аттестация и определение экономических показателей.

Для решения поставленных задач использован трёхструйный прямоточный плазменный реактор промышленного уровня мощности (150 кВт), для которого исследованы теплотехнические, ресурсные и технологические характеристики. Среднемассовая температура плазменного потока на длине реактора 12 калибра изменяется в пределах  $(5500 \div 2650)$  К

для нефутерованного канала и  $(5500 \div 3200)$  при футеровке его диоксидом циркония. Удельная электрическая мощность в камере смешения достигает 1214 МВт/м<sup>3</sup>. Расчётный ресурс работы электродов составляет для медного анода и вольфрамового катода 4700 и 111 часов соответственно. Прогнозируемое загрязнение карбида хрома продуктами эрозии электродов не превышает 0,0001 % меди и 0,00002 % вольфрама. По совокупности характеристик трёхструйный плазменный реактор мощностью 150 кВт может быть отнесен к высокоэффективному, надёжно работающему современному электротермическому оборудованию.

На основе результатов моделирования прогнозированы технологические показатели плазмометаллургического производства карбида хрома. Оптимальным технологическим вариантом является карбидизация хрома природным газом. Технология реализована в трёхструйном прямоточном реакторе мощностью 150 кВт в условиях НПФ «Полимет» с использованием в качестве сырья хрома металлического марки ПХ-1М (ТУ 14-1-1474-75, изм.) и природного газа, содержащего метана до 94 % об. Для генерации плазменного потока используются три электродуговых подогревателя (плазмотрона) ЭДП–104А мощностью до 50 кВт каждый, установленные в камере смешения под углом 30° к оси реактора. Подача высокодисперсного сырья в камеру смешения осуществляется с помощью водоохлаждаемой фурмы. В комплекс оборудования, обеспечивающего работу реактора, входят системы электро-газо- и водоснабжения, контрольно-измерительных приборов, автоматики, контроля состава плазмообразующего и отходящего из реактора газа, дозирования шихтовых материалов и улавливания продуктов.

Продуктом плазменного синтеза является тройное соединение - карбонитрид хрома  $\text{Cr}_3(\text{C}_{0,80}\text{N}_{0,20})_2$ . Содержание в продуктах синтеза нанокарбонитрида хрома составляет 93,34 – 94,6 % масс. Кристаллическая структура карбонитрида хрома нестабильна и при низкотемпературном обжиге (1170-1370 К) в инертной среде или азоте в присутствии свободного углерода перестраивается в карбидную предельного состава  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

Микрофотографии нанокарбонитрида хрома приведены на рисунке. Нанопорошок карбонитрида хрома представлен агрегатами шарообразной или близкой к ней формы размером от 600 до 150 нм, образованными сообществом глобулярных частиц достаточно широкого размерного диапазона – от 20 до 80 нм, число которых в агрегате зависит от его крупности. Наноуровень и морфология частиц позволяют рассматривать их как продукты науглероживания микрокапель хрома, образующихся при объёмной конденсации его паров, жидкокапельной

коалесценции и кристаллизации, а присутствие в исследуемых объектах агрегатов различного объёма указывает на высокую вероятность дальнейшего укрупнения наночастиц при понижении температуры путём их коагуляции.

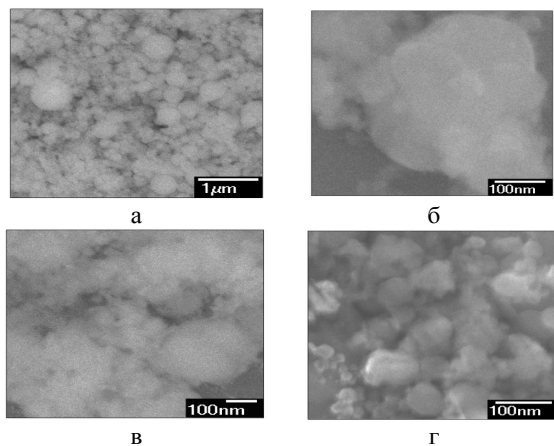


Рисунок – Микрофотографии нанокарбонитрида хрома – РЭМ: а – внешний вид; б – морфологическая картина агрегата; в – ансамбль частиц и агрегатов; г – отдельные частицы

Оптимальные значения технологических факторов и основные характеристики карбонитрида хрома соответствуют следующим: крупность порошка хрома, мкм – 10; производительность по хрому, кг/ч – 3,11; количество карбидизатора, % от стехиометрического – 120-140; начальная температура плазменного потока, К – н.м. 5400; температура закалки, К – 2000±2200; выход карбида хрома, % масс. – 92; производительность, кг/ч – 3,42; интенсивность, кг/ч·м<sup>3</sup> – 1368 (что в 30–50 раз превышает уровень интенсивности традиционных металлургических производств); удельная поверхность, м<sup>2</sup>/кг – 32000-37000; размер частиц, нм – 30–35; форма частиц – сферическая.

Оценка экономической эффективности плазмометаллургического производства карбида хрома показывает, что при отпускной цене 220 \$/кг он может быть конкурентоспособен на мировом рынке наноматериалов, на котором на сегодняшний день ведущими зарубежными производителями нанопорошков карбидов установлен диапазон цен в пределах 400–2000 \$/кг



## СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СПЛАВА $Ni_3Al$ , СОДЕРЖАЩЕГО СИММЕТРИЧНУЮ ГРАНИЦУ ЗЕРЕН $\langle 100 \rangle$ , ПРИ ТЕРМОАКТИВАЦИИ

Е.Г. Годенова

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, e-mail: jane-ohara@yandex.ru

Как известно, большая часть операций по обработке металлов сопровождаются термо-силовыми воздействиями. Процессы прессования,ковки,штамповки приводят к образованию в материалах большого количества точечных и планарных дефектов. В [1, 2] кроме всего прочего рассматривалась концепция генерации структурных дефектов даже в материалах с идеальной кристаллической решеткой в результате термофлуктуаций при высокоскоростных деформациях. Данная концепция, называемая «Концепция термофлуктуационного зарождения дефектов структуры», была предложена В.Е. Паниным более 20 лет назад. Особое место среди процессов зарождения и генерации дефектов всегда отводилось границам зерен (ГЗ) [3]. При этом указанная концепция долгое время не находила подтверждения, поскольку исследование процессов данного рода сопряжено со значительными трудностями при проведении экспериментов – требуется высокое пространственное и временное разрешение. По этой причине эффективным оказывается применение компьютерного эксперимента.

В связи с этим изучение возможных термофлуктуационных механизмов образования локальных структурных искажений и трансформации атомной структуры при помощи компьютерных экспериментов представляется актуальным, и позволит понять закономерности формирования и развития пластической деформации материалов.

### I. Построение компьютерной модели эксперимента

В данной работе компьютерный эксперимент проводился по методу молекулярной динамики на бикристаллах сплава  $Ni_3Al$  с симметричной границей зерен, ориентированной в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Свойства фазы  $Ni_3Al$  вызывают повышенный интерес материаловедов всего мира по причине ее аномальной температурной зависимости предела текучести (упрочнение с ростом температуры). Именно это свойство обуславливает огромные перспективы использования данного интерметаллида в промышленности, где требуется создание суперсплавов с повышенной жаростойкостью и жаропрочностью.

При проведении компьютерных экспериментов в области материаловедения одним из важнейших показателей, влияющих на точность и достоверность получаемых результатов, является выбор потенциалов межатомного взаимодействия. В настоящей работе для описания межатомных взаимодействий использовались многочастичные потенциалы Клери-Розато, являющиеся в некотором роде международным эталоном. Потенциальная энергия  $i$ -того атома находится по формуле:

$$E = \sum_i \left[ - \left( \sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right)^{1/2} + \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right],$$

где  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $A_{\alpha\beta}$ ,  $q_{\alpha\beta}$ ,  $r_0^{\alpha\beta}$  – параметры потенциала,  
 $\alpha$  и  $\beta$  – параметры, определяющие атомы разного сорта.

Значения параметров потенциалов для сплава  $Ni_3Al$  взяты из [4].

Расчетный блок создавался посредством взаимного симметричного разворота двух кристаллов  $Ni_3Al$  на угол  $\theta$  вокруг оси  $\langle 100 \rangle$  как показано на рисунке 1.

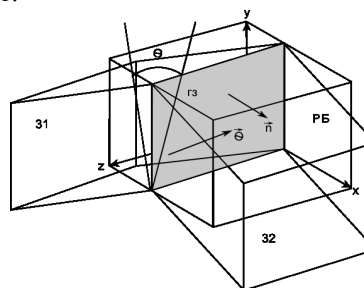


Рисунок 1 - Схема построения расчетного блока с симметричной границей зерен наклона:

31 и 32 – разориентируемые зерна, РБ - расчетный блок, ГЗ – граница зерен,  $\theta$  – угол разориентации зерен,  $\vec{n}$  – единичный вектор нормали.

В зависимости от величины угла разориентации в рамках компьютерного эксперимента моделировалась малоугловая или большеугловая граница зерен. При постановке эксперимента рассматривались три величины угла разориентации:  $7^\circ$ ,  $16^\circ$  и  $22^\circ$ . Полученный расчетный блок обрезался по краям с целью с тем, чтобы он не содержал по краям пустот и представлял собой бикристалл сплава  $Ni_3Al$  с симметричной границей зерен наклона  $\langle 100 \rangle$  в центре. Количество атомов в расчетном блоке варьировалось от  $3 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^5$  в зависимости от конфигурации границы. Вдоль оси границы накладывались периодические граничные условия, вдоль других осей – жесткие. Ось наклона  $\langle 100 \rangle$  была сонаправлена с осью Z, показанной на рисунке 1.

### II. Искажение базовой структуры сплава в процессе нагрева

Для приведения полученного расчетного блока в состояние с минимальной энергией проводилась динамическая релаксация при 0 К в течение 10 пс (1000 итераций) компьютерного времени. В процессе динамической релаксации имело место разогрева

расчетного блока до 100 К в связи с высвобождением избыточной энергии. Далее полученный расчетный блок с устойчивой атомной структурой подвергался выдержке при заданной температуре в течение 100 пс (10000 итераций) компьютерного времени и последующему охлаждению до 0К в течение 20 пс. При постановке эксперимента рассматривался интервал температур от 100 до 1700 К. Предельное значение температурного интервала определялось температурой плавления сплава.

Последующая количественная оценка искажения исходной ГЦК (гранецентрированной кубической) структуры сплава в процессе нагрева проводилась при помощи алгоритма описанного в [5]. Данный алгоритм учитывает топологию структурных связей каждого атома с ближайшими соседями. Компьютерные эксперименты проводились с использованием авторской программы, имеющей свидетельство о государственной регистрации [6].

Для изучения влияния симметричных границ зерен на искажение исходной структуры сплава Ni<sub>3</sub>Al при нагреве, вычислялись концентрации атомов: а) с ГЦК топологией ближайших соседей; б) с ГПУ топологией ближайших соседей; в) с ОЦК топологией ближайших соседей; г) имеющих меньше 12-ти соседей в ближайшем окружении; д) имеющих более 12-ти соседей в ближайшем окружении; е) имеющих 12 ближайших соседей из произвольно распределенных по узлам атомов Ni и Al. Сразу следует отметить, что структурные трансформации, описанные в пунктах в) и д) в проведенных компьютерных экспериментах не выявлены. Как известно, в ГЦК-решетке каждый атом окружен 12-ю ближайшими соседями. Если рассматриваемый материал является сплавом, как в данной работе, то помимо количественного расположения атомов имеет большое значение качественное распределение атомов определенного компонента сплава по узлам – наличие сверхструктуры. Для интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al характерно наличие сверхструктуры L1<sub>2</sub> – соотношение атомов никеля и алюминия 1:3 соответственно. Таким образом, наличие 12-ти ближайших соседей с соотношением атомов никеля и алюминия 1:3 является собой идеальное расположение. В результате температурно-силовых воздействий число ближайших соседей атома могло изменяться. Кроме того координационное число могло оставаться неизменным, но при этом нарушался порядок распределения компонент сплава по узлам решетки в ближайшем соседстве. Любое отклонение от данного соотношения в процессе компьютерного эксперимента вычислялось в процентах.

### III. Структурные искажения сплава Ni<sub>3</sub>Al с симметричной границей зерен <100> при термоактивации

Графики изменения концентрации атомов с ГЦК-топологией решетки узлов в зависимости от температуры  $n(T)$  для бикристаллов Ni<sub>3</sub>Al с симметричными границами <100> при различных значениях угла  $\theta$  показаны на рисунке 2.

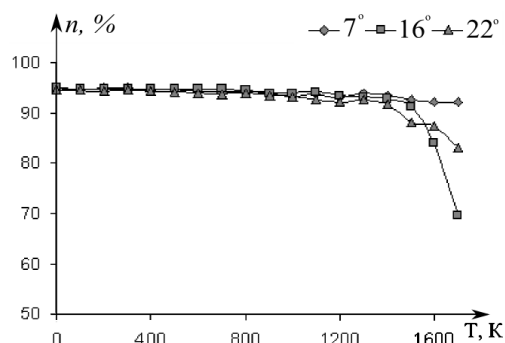


Рисунок 2 – График зависимости концентрации атомов с ГЦК топологией ближайших соседей от температуры для сплава Ni<sub>3</sub>Al с симметричной границей зерен <100>.

В расчетных блоках, содержащих границы зерен <100>, максимальное уменьшение концентрации атомов с ГЦК топологией ближайших соседей выявлено в бикристалле Ni<sub>3</sub>Al с промежуточным значением угла разориентации -  $\theta=16^\circ$ . Подобная зависимость обусловлена расстоянием между зернограничными дислокациями (ЗГД) в структуре симметричных границ зерен. Образование ЗГД было вызвано динамической релаксацией стартового блока бикристалла. Подробнее процесс формирования ЗГД описан в [7]. В структуре границ зерен с углами разориентации  $\theta > 16^\circ$  поля напряжений соседних ЗГД частично перекрываются уже в исходных структурах, что объясняет падение концентрации атомов с ГЦК-топологией ближайших соседей с ростом температуры. Помимо этого, при достижении температур порядка 1400-1500 K в расчетных блоках Ni<sub>3</sub>Al с симметричными границами зерен <100>, как и в границах <111>, рассмотренных ранее в [8], более чем на 25% увеличивается концентрация атомов, у которых число ближайших соседей меньше 12-ти.

Тем не менее, максимальная концентрация атомов с данной топологией также достигается вблизи температуры плавления. Вклад атомов с рассмотренной топологией в трансформацию сплава Ni<sub>3</sub>Al при нагреве не велик. Например, в процессе нагрева сплава Ni<sub>3</sub>Al с симметричными границами зерен концентрация атомов с ГЦК топологией ближайших соседей уменьшается на 20%. При этом трансформация будет следующей: а) 15-18% атомов с координационным числом меньше 12-ти; б) 2-5% атомов с 12-ю ближайшими соседями с распределением компонент сплава, не отвечающим сверхструктуре L1<sub>2</sub>.

**IV. Основные выводы.** Таким образом, при нагреве бикристаллов сплава Ni<sub>3</sub>Al с симметричными границами зерен формирование локальных дефектных областей происходит преимущественно за счет уменьшения числа ближайших соседей каждого атома. Помимо этого образуются области с числом ближайших соседей таким же, как в идеальной ГЦК

решетке, но с распределением компонент сплава, не отвечающим сверхструктуре  $L1_2$ .

#### Литература

1. Псахье С.Г., Зольников К.П., Крыжевич Д.С., Тюменцев А.Н. // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8. – №5. – С. 55-60.
2. Псахье С.Г., Зольников К.П., Крыжевич Д.С., Липницкий А.Г. // Письма в ЖТФ. 2006. – Т. 32. – вып. 3. – С. 14-18.
3. Псахье С.Г., Уваров Т.Ю., Зольников К.П. // Физическая мезомеханика. 2000. – Т.3. - № 3. – С. 69-71.
4. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. - 1993. – V.48. - №1. – P. 22-33.
5. Van Swygenhoven H, Farkas D., Caro A. Phys. Rev. – 2000. – V.B62. - №2. – P. 831-838.

6. Ракитин Р.Ю. Границы зерен в сплавах (GVA3B) / Роспатент. Свидетельство № 2009610715 от 30 января 2009.
7. Харина Е.Г., Ракитин Р.Ю., Старостенков М.Д., Мартынов А.Н., Полетаев Г.М. Исследование атомной структуры и распределения энергии и ближнего порядка в симметричных границах зерен наклона в интерметаллиде  $Ni_3Al$  // Известия Вузов. Черная металлургия. - 2010. - № 8. - С. 72-74.
8. Харина Е.Г., Барчук А.А. Структурные трансформации сплава  $Ni_3Al$  с симметричной границей зерен  $\langle 111 \rangle$  при термоактивации // Материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». В 3-х томах. Т.2. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. - 2011. - С. 257-258.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, А.Н. Масленников, Г.С. Селютин, Н.В. Семиколенова, В.Л. Кузнецов  
Институт физики им. Л.В. Киренского, 660036, г. Красноярск, Академгородок 50, e-mail: belyaev@mail.ru  
Институт химии и химической технологии СО РАН г. Красноярск, Академгородок 50, e-mail: sgend@icct.ru  
Сибирский федеральный университет, 660074, г. Красноярск, ул. Киренского, 26. e-mail: krasagent@yandex.ru  
Сибирский государственный аэрокосмический университет, 660014, пр. им. газеты «Красноярский рабочий», 31.  
Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, г.Новосибирск, пр. Лаврентьева,5 e-mail: bic@catalysis.ru

Электрофизические свойства проводящих нанокomпозитных материалов определяются не только концентрацией и однородностью распределения внедряемых в диэлектрическую матрицу наноразмерных проводящих примесей, но и спецификой межфазных границ, а также образующимися поверхностными уровнями захвата носителей заряда в области интерфейса электрод – нанокomпозит. Возникающие поверхностные заряды экранируют внешнее электрическое поле в образце, и это может приводить к значительным ошибкам при измерении объёмной проводимости исследуемого материала. Для разделения составляющих объёмной и поверхностной проводимости хорошо подходит метод, связанный с измерением полного комплексного сопротивления (импеданса) образца  $Z^* = Z' - iZ''$ , причем в достаточно широком диапазоне частот. Здесь  $Z'$  и  $Z''$  – активная (действительная) и реактивная (мнимая) составляющие импеданса.

Этот метод особенно широко используется в электрохимии [1], однако для определения электрофизических характеристик твердотельных композитов он пока не получил достойного распространения среди исследователей. Основные проблемы здесь связаны не только с большими трудностями проведения качественных экспериментов, но и с трудностями установления взаимосвязи экспериментально полученной частотной зависимости активной и реактивной компонент импеданса с физическими свойствами исследуемого материала как внутри объема, так и вблизи поверхности (на интерфейсе). Во многом успешное решение последней задачи зависит от адекватности создаваемой модели для аппроксимации экспериментально измеренных спектров импеданса и правильной физической интерпретации полученных результатов.

В данной работе метод импедансной спектроскопии апробируется для выяснения возможности его применения к изучению приэлектродных и объёмных электрофизических свойств композитов на основе полиэтилена (ПЭ), наполненного углеродными нанотрубками (УНТ). Измерения проводятся в диапазоне частот  $10^2 - 10^8$  Гц.

## 1. Образцы и методика измерений

Выбор ПЭ в качестве матрицы для получения проводящих нанокomпозитов объясняется его использованием во многих областях промышленности как конструкционного материала. Полиэтилен обладает низким коэффициентом трения, износостойкостью, способностью к эффективному взаимодей-

ствию макромолекул с УНТ. Нами использовались УНТ диаметром 20 нм, синтезированные по методикам [2–3]. Сам композит в виде порошка, состоящего из углеродных нанотрубок и полиэтилена, получали методом синтеза ПЭ на УНТ непосредственно в реакторе. Полученные порошки помещали в цилиндрическую форму и под давлением 100 атм. нагревали до  $200^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ$  в мин. В результате получали нанокomпозитный материал в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 0.9-1.2 мм, содержащий 18 вес % УНТ.

Для проведения измерений импеданса к торцевым поверхностям образца прижимались электроды, изготовленные из алюминиевой, медной или индиевой фольги. Площадь металлического электрода составляла  $\sim 1\text{ см}^2$ . С целью получения надежного контакта фольга прижималась к поверхности через мягкие силиконовые прокладки, которые обеспечивали необходимую стабильность электрического тока через образец. Эксперимент проводился при комнатной температуре с использованием измерителей импеданса WK4270 и BM538, позволяющих определять дисперсионные зависимости модуля импеданса и угол сдвига фазы между током и напряжением в широком диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц. При этом относительная погрешность измерений импеданса не превышала 5%.

## II. Результаты измерений

На рисунке 1 показан типичный спектр импеданса исследуемого нанокomпозита с электродами из алюминия. Видно, что действительная компонента  $Z'$  с ростом частоты электрического поля уменьшается, а мнимая компонента  $Z''$  имеет максимум вблизи частоты  $f = 2$  кГц.

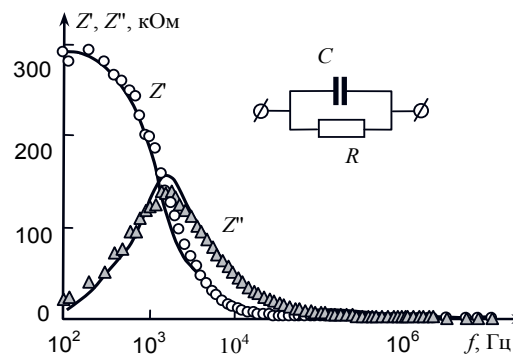


Рисунок 1 - Импедансный спектр нанокomпозита с алюминиевыми электродами и его аппроксимация (линии) расчетом эквивалентной схемы представленной на вставке

Частотные зависимости рассчитанного импеданса для простой эквивалентной схемы, представленной на вставке рисунка 1, в данном случае достаточно хорошо аппроксимируют результаты измерений, проведенных на исследуемом образце (сплошные линии на рисунке 1). Здесь емкость  $C = 0.3$  нФ определяется величиной диэлектрической проницаемости вещества и геометрическими размерами плоского конденсатора, а сопротивление  $R = 300$  кОм определяется электрическими потерями в нанокompозите. Наблюдаемый максимум  $Z''$  (рисунок 1) соответствует времени электрической релаксации  $\tau = 1/2\pi f = RC = 8.7 \cdot 10^{-5}$  с.

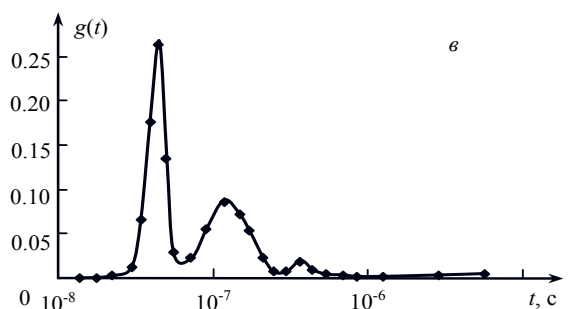
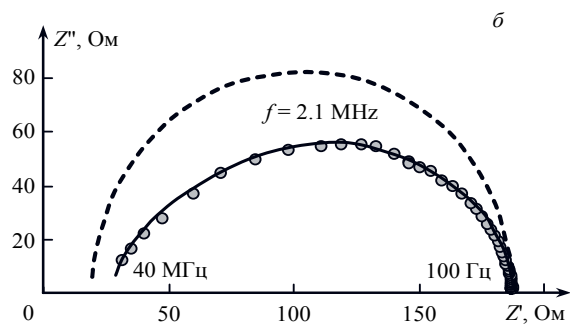
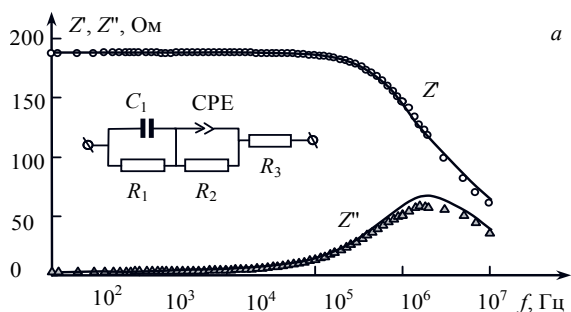


Рисунок 2 – (а) – Импедансный спектр с медными электродами, (б) – годограф импеданса (сплошная линия – аппроксимация эквивалентной схемой, штриховая линия – полуокружность; (в) – функция распределения времен релаксации

В этих измерениях необычным является достаточно высокое значение импеданса при  $f \rightarrow 0$ , что не характерно для композитов с таким большим содержанием углеродных нанотрубок. По-видимому, в области интерфейса алюминиевого электрода с

композитом возникает значительный барьер, маскирующий объемную проводимость материала. Это подтверждается тем, что при замене алюминиевого электрода на индиевый или медный электрод величина импеданса и его зависимость от частоты существенно изменяются.

В качестве примера на рисунке 2 а приведен импедансный спектр нанокompозита, снятый на образце с медными электродами. Как видно, максимальная величина импеданса уменьшилась более чем на три порядка по сравнению с измерениями на образце с алюминиевыми контактами, а область электрической релаксации сместилась к более высоким частотам. Важно отметить, что аппроксимация этого спектра обычной  $RC$  электрической цепью (см. вставку на рисунке 1) дает неудовлетворительные результаты. Особенно наглядно разница между экспериментом и расчетом импеданса по этой схеме видна на построенном годографе в координатах  $Z''$  от  $Z'$  (штриховая линия на рисунке 2б).

Для более качественной аппроксимации спектра в работе предложена эквивалентная схема, показанная на вставке рисунка 2а. Схема состоит из двух звеньев, одно из которых  $C_1 = 0.51$  нФ и  $R_1 = 44$  Ом моделирует интерфейс  $\tau_{int} = R_1 C_1 = 2.2 \cdot 10^{-8}$  с., а другое – объемную часть проводимости нанокompозита с использованием нелинейного элемента  $CPE$  и сопротивлений  $R_2 = 36$  Ом,  $R_3 = 167$  Ом. Элемент  $CPE$  широко используется в электрохимии [1] и с точки зрения электротехники представляет собой совокупность частотно-зависимой электрической емкости и сопротивления. По существу этот элемент служит для моделирования гетерогенных систем с набором времен релаксации  $\tau_i = R_i \cdot C_i$ . Поэтому в эксперименте с медными электродами следует считать, что максимуму  $Z''(f)$  соответствует усредненное время релаксации  $\tau_{cp} = \langle R_i \rangle \langle C_i \rangle = 7.5 \cdot 10^{-8}$  с.

Для определения характера распределения времен релаксации исследуемого образца можно воспользоваться дисперсионным уравнением для комплексного импеданса, записанного в виде [4]:

$$Z(\omega) = R_c \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau, \quad (1)$$

где  $R_c$  – сопротивление образца на постоянном токе и  $g(\tau)$  – нормированная функция распределения времен релаксации (ФРВР). Условие нормировки:

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1. \quad (2)$$

В некоторых случаях ФРВР задается аналитически, однако в данной работе использовалась регуляризованная процедура восстановления ФРВР из экспериментально измеренных импедансных спектров. Полученный вид ФРВР показан на рис. 2(в). Можно отметить, что время релаксации узкого максимума ФРВР  $\tau = 4 \cdot 10^{-8}$  с, близко по величине к времени  $\tau_{int} = 2.2 \cdot 10^{-8}$  с, характеризующего интерфейс. Остальная часть ФРВР с максимумом при  $\tau \sim 1 \cdot 10^{-7}$  с близка к значению  $\tau_{cp} = \langle R_i \rangle \langle C_i \rangle = 7.5 \cdot 10^{-8}$  с и отражает неоднородность импеданса в объемной части нанокompозита.

Таким образом, проведенные исследования доказывают, что метод импедансной спектроскопии вполне может использоваться для изучения свойств твердотельных нанокомпозитов. При этом он позволяет исследовать не только объемные электрофизические характеристики нанокомпозитов, но и их поверхностные свойства, а также оценивать степень однородности столь сложных материалов.

Особо следует отметить обнаруженный факт, что максимальная величина действительной компоненты импеданса и частота релаксации (частота расположения максимума мнимой компоненты импеданса) могут на несколько порядков изменяться в зависимости от материала контактов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 гг. и интеграционного проекта № 109 СО РАН.

## Литература

1. Графов Б.М., Укше Е.А. // Успехи химии.– 1973.– Т. XLIV.– В. 11.– С. 1979 – 1986.
2. Taran O., Polyanskaya E., Ogorodnikova O., Kuznetsov V. // Applied Catalysis A: General 387 – 2010. P. 55–66.
3. Bokova S. N., Obratsova E. D., Grebenyukov V. V., Elumeeva K. V., Ishchenko A. V., Kuznetsov V.L. // Phys. Status Solidi B. – 2010. – 247. – Nos. 11–12. – P. 2827–2830.
4. Дрокин Н.А., Федотова А.В., Глушенко Г.А., Чурилов Г.Н. // ФТТ. – 2010. – №52. – В.3. С. 607 – 611.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ НАНОБОРИДА ХРОМА

И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева

Сибирский государственный индустриальный университет,  
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова 42, e-mail: kafcmet@sibsiu.ru

Диборид хрома  $\text{CrB}_2$  обладает высокой твердостью и износостойкостью, жаропрочностью и химической инертностью, в связи с чем находит применение в изготовлении покрытий, противостоящих абразивному износу, химической и газовой коррозии. Известные способы его получения и основные области применения могут быть представлены следующим образом (рисунок 1) [1].



Рисунок 1 – Классификация способов получения диборида хрома  $\text{CrB}_2$

Целью настоящей работы является исследование плазмохимического синтеза диборида хрома из хром-бор содержащей шихты методом планируемого эксперимента и определение параметров, влияющих на выход продукта синтеза.

Технология предусматривает использование в качестве плазмообразующего газа азота технической чистоты, сырья ( $\text{CrCl}_3$  и В) и восстановителя ( $\text{H}_2$ ). Технологический модуль создан на основе трехструйного прямооточного реактора.

Исследование процесса синтеза диборида хрома выполнено методом направленного планирования эксперимента [2]. Процесс можно представить реакцией:



Исследовалось влияние на содержание в про-

дуктах синтеза диборида хрома и свободного бора начальной температуры плазменного потока ( $T_0$ , К), температуры закалки ( $T_3$ , К), содержания в шихте бора (в % от стехиометрически необходимого на диборид ( $[\text{B}]$ ), количества восстановителя от стехиометрически необходимого для восстановления  $\text{CrCl}_3$  ( $\{\text{H}_2\}$ , %). При проведении эксперимента реализован полный факторный эксперимент  $2^4$ .

Анализ полученных данных показал следующий возможный путь повышения содержания в продуктах синтеза диборида хрома: увеличение начальной температуры плазменного потока, количества восстановителя и уменьшение содержания в шихте бора. При этом следует ожидать уменьшения содержания свободного бора. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм  $\text{CrB}_2$  плазменного и для сравнения магнетермического синтезов приведены на рисунке 2, микрофотографии нанопорошка (НП) и микропорошка (МП), полученные методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой (РЭМ) электронной микроскопии – на рисунке 3. Можно видеть, что нанопорошок однофазен, в то время как в микропорошке наряду с  $\text{CrB}_2$  присутствует моноборид  $\text{CrB}$ . Анализ микрофотографий позволяет установить следующий основной размерный диапазон боридных частиц, соответствующий 20 – 70 нм для нанопорошка, 1 – 6 мкм – для микропорошка. Боридные наночастицы имеют, по крайней мере, двухслойную структуру, включающую боридное ядро и оболочку вокруг него, возможно, из аморфных хром-боркислородсодержащих соединений толщиной от 2 до 5 нм, склоны к образованию микроагрегатов размером до 150-180 нм.

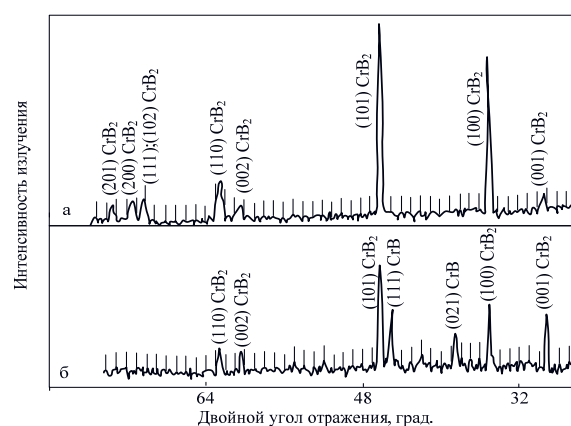


Рисунок 2 – Фрагменты рентгеновских дифрактограмм  $\text{CrB}_2$  плазменного (а) и магнетермического (б) синтезов

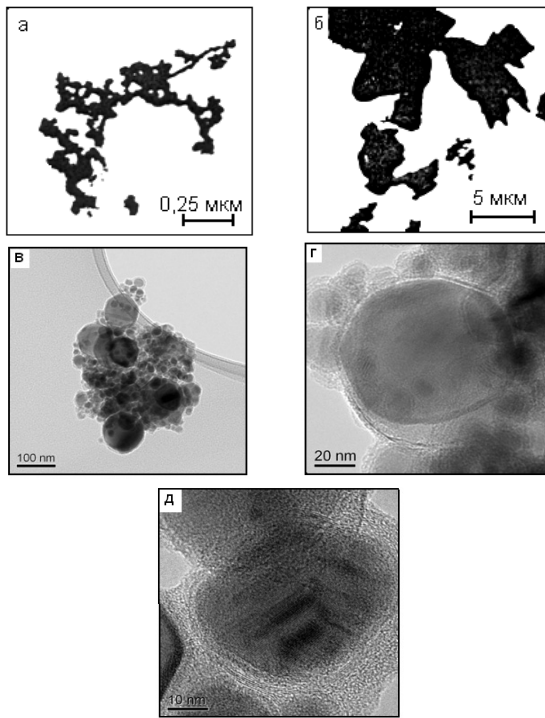


Рисунок 3 – Микрофотографии нанопорошка (НП) и микропорошка (МП) дихорида хрома

*a* – ансамбль частиц НП – ПЭМ; *b* – ансамбль частиц МП – ПЭМ; *в* – ансамбль частиц и микроагрегаты НП – РЭМ; *г* – морфологическая картина микроагрегата НП – РЭМ; *д* – наночастицы НП – РЭМ

Экстраполяционная зависимость, описывающая процесс синтеза дихорида хрома, имеет вид [2]:

$$[\text{CrB}_2] = -3,149 + 0,015 \cdot T_0 + 0,016 \cdot \{\text{H}_2\} - 0,056 \cdot [\text{B}] \quad (2)$$

На рисунке 4 показана зависимость содержания дихорида хрома в продуктах синтеза от содержания в шихте бора от стехиометрически необходимого на дихорид ([B], %) и от количества восстановителя ( $\{\text{H}_2\}$ , % от стех. необх.).

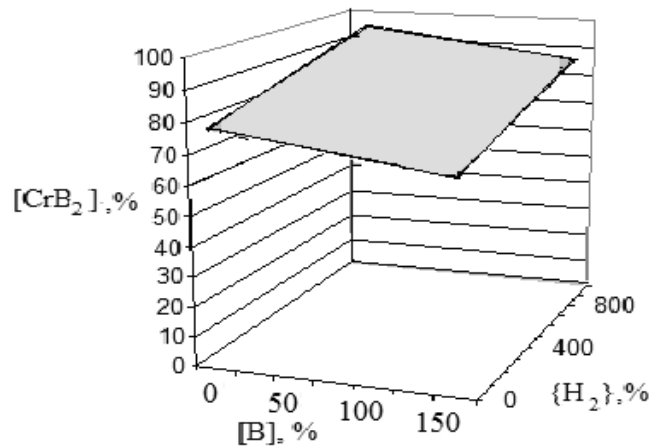


Рисунок 4 – Содержание дихорида хрома в продуктах синтеза при  $T_0=5400\text{K}$

### Заключение

Исследован с привлечением метода планируемого эксперимента синтез дихорида хрома. Получена математическая модель, описывающая влияние параметров синтеза на содержание в продуктах дихорида хрома и примесей. Установлены условия повышения содержания дихорида хрома в продуктах синтеза.

### Литература

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды: монография. - М.: Металлургия, Челябинское отделение. - 1991. - 368 с.
2. Галевский Г.В., Киселева Т.В., Руднева В.В. Исследование плазмохимического синтеза тугоплавких соединений методом планируемого эксперимента: методические указания. - Новокузнецк: СибГИУ. - 2010. - 31 с.



## МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ТИТАНОВУЮ ОСНОВУ

*А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников*

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, e-mail: [anicpt@rambler.ru](mailto:anicpt@rambler.ru)

В современной медицинской практике для исправления дефектов костной основы или замены поврежденных участков ткани используются имплантаты из титана и титановых сплавов. Но, применение имплантов со значительным различием физико-химических и механических свойств сплава и костной ткани, вызывает активное отторжение у организма и осложнения в лечении. Для уменьшения отрицательного влияния этих факторов необходимо создать между костью и имплантатом переходную зону, которая наряду с прочной связью с материалом имплантата должна иметь приемлемую для организма макро и микроструктуру. Такая зона должна быть получена в виде покрытия, имеющего определенную пористость, развитую морфологию, что требуется для эффективной приживляемости имплантатов. В настоящее время в качестве биоактивного материала для покрытий применяют, главным образом, гидроксиапатит (ГА). Улучшение совместимости имплантатов с покрытиями может обеспечиваться благодаря приближению их фазово-структурного состояния и свойств к параметрам костной ткани.

На сегодняшний день существует ряд методов получения кальций-фосфатных покрытий на поверхности металлов, например, шликерный (зогель), микродуговое оксидирование, магнетронное распыление, плазменное напыление, детонационно-газовое напыление и др. Известно большое количество работ, посвященных разработке и исследованию покрытий на основе фосфатов кальция, полученных различными методами. Тем не менее, сохраняется проблема в области практического материаловедения и идет поиск новых технологий.

Метод детонационно-газового напыления имеет хорошие перспективы для нанесения биосовместимых покрытий из-за идентичности фазового состава напыляемого материала и покрытия.

Первые работы с применением метода детонационно-газового напыления (ДГН) порошка ГА показали, что он имеет хорошие перспективы использования в области биосовместимых покрытий, но требуется проведение целого комплекса различных исследований напыления материалов [1].

При детонационно-газовом напылении важным технологическим параметром является скорость напыляемых частиц, которая способствует ускорению физико-химических процессов в контакте, и, следовательно, повышению прочности покрытия [2,3]. В очередь скорость напыляемых частиц зависит от их массы и размера.

Целью данной работы является исследование гранулометрического состава ГА и классификация

его на размерные группы для оптимизации технологии нанесения покрытий детонационно-газовым методом.

В качестве материала использован биологический порошок гидроксиапатита кальция различных фракций.

Подготовка порошка для детонационного напыления происходила в несколько этапов.

Во-первых, предварительная сушка исходного материала в муфеле при температуре 100-200<sup>0</sup>С, время выдержки 3 часа.

Далее, разделение полидисперсной порошковой смеси ГА по размерам частиц на фракции проводилась на центробежном классификаторе КЦЕ-2. Был определен оптимальный режим работы классификатора с регулировками: число оборотов инерционного сепаратора - 3500 об/мин, вакуумный аспирационный канал – 30 мм. водяного столба, при производительности 0.6 кг./час.

В-третьих, определение размеров частиц полидисперсной порошковой смеси проводилось с применением автоматизированного экспериментального комплекса обработки изображений, состоящего из металлографического микроскопа ММР-4, цифровой камеры Baumer Optronic Arc-1000с (персонального компьютера, платы ввода изображений в ЭВМ). Учитывая физико-механические свойства порошка гидроксиапатита, такие как удельную плотность материала, меньшую, чем у металлических сплавов, способность к конгломерированию на открытом воздухе, оптические свойства частиц, были разработана методика «Гранулометрия» по определению фракционного состава с помощью пакета программ анализа видеоизображений «ВидеоТест-Мастер-Структура 5.2».

Подготовка объекта (препараторское стекло с нанесенным тонким слоем порошка гидроксиапатита) для исследования осуществлялось путем осаждения на препараторское стекло размешанного в этиловом спирте небольшого количества исследуемого порошка с последующей сушкой при комнатной температуре.

Состав порошка был разбит на размерные классы по площадям с интервалом по площади в 20 мкм<sup>2</sup> (что соответствует примерно 5 мкм диаметра) начиная с 1 мкм<sup>2</sup> до максимального.

В ходе эксперимента была набрана статистика по нескольким кадрам полученных изображений. Разделение на классы, и измерение различных параметров частиц было произведено с помощью соответствующих инструментов по заранее заданным калибровочным характеристикам объекта.

Определены основные granulометрические группы гидроксиапатита: 1-10 мкм; 10-20 мкм, 20-30 мкм, 50-300 мкм.

На рисунке 1 представлены РЭМ изображения порошка гидроксиапатита различных фракций. Для всех размерных групп форма частиц имеет сферическую форму и гладкую поверхность.

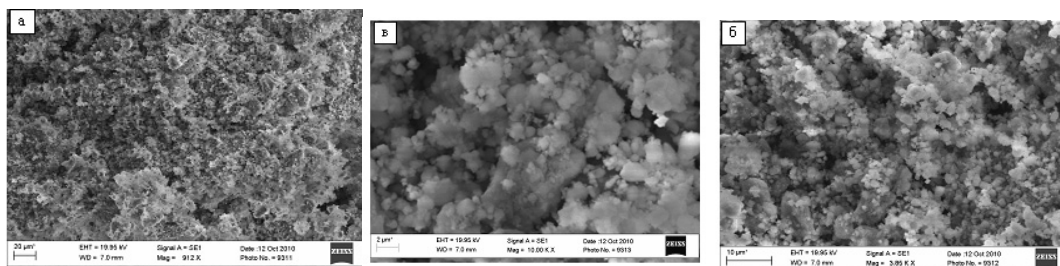


Рисунок 1 - РЭМ-изображение частиц гидроксиапатита: а – фракция – 1-10 мкм; б – фракция – 10-20 мкм, в – фракция – 20-30 мкм

На рисунке 2 приведены гистограммы распределения частиц гидроксиапатита по размерам, которые были построены по результатам измерения частиц. Для измерения размеров частиц применяли стандартный метод «секущей» [4]. Для размерной группы 1-10 мкм распределение частиц имеет одно-

модальный характер, при этом основная доля частиц попадает в диапазон 0,1-2 мкм (рисунок 2 а). В тоже время для размерных групп 10-20 мкм и 20-30 мкм также присутствуют мелкие частицы размерной группы 1-10 мкм.

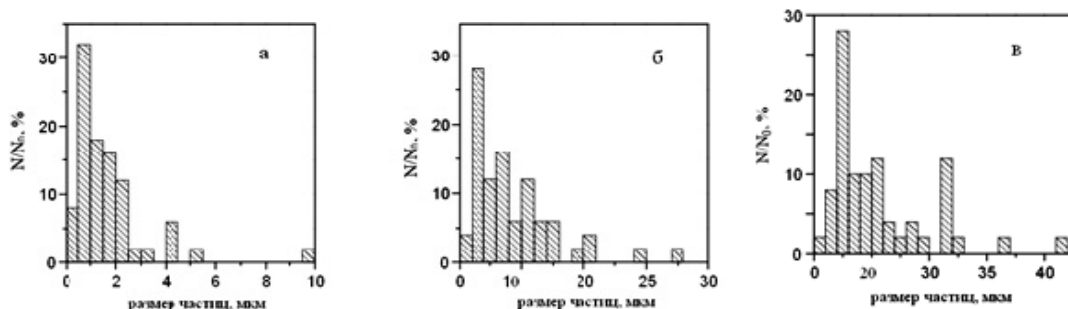


Рисунок 2 - Гистограммы распределения частиц гидроксиапатита по размерам: а – фракция – 1-10 мкм; б – фракция – 10-20 мкм, в – фракция – 20-30 мкм,  $N/N_0$  - % площади

В-четвертых, после разделения порошковой смеси гидроксиапатита на фракции был проведен контроль фазового состава каждой размерной группы с помощью дифрактометра ДРОН-6 в излучении  $Cu$ . Рентгеновская съёмка осуществлялась с фокусиров-

кой по Бреггу-Брентано. Для фазового анализа использовалась стандартная картотека ASTM.

На рисунке 3 приведены рентгенограммы для каждой размерной группы

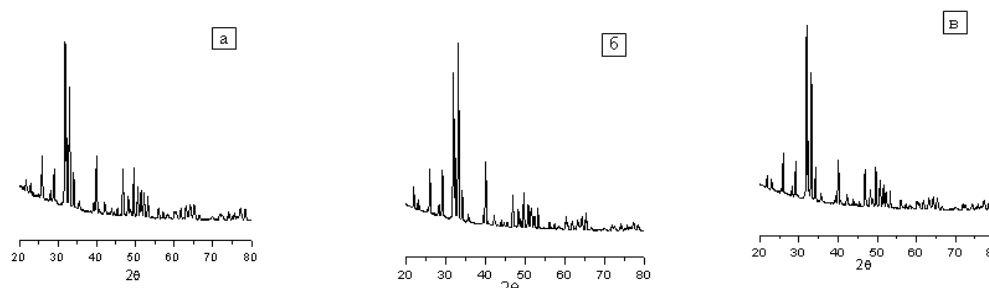


Рисунок 3 - Рентгенограммы порошковой смеси гидроксиапатита для различных размерных групп: а – фракция – 1-10 мкм; б – фракция – 10-20 мкм, в – фракция – 20-30 мкм

Анализируя гистограммы всех размерных групп ГА можно сделать вывод о том, что в порошковой смеси посторонних фаз нет.

#### **Выводы**

1. Получены размерные группы (1-10 мкм; 10-20 мкм, 20-30 мкм) исходной полидисперсной порошковой смеси гидроксиапатита. Для всех размерных групп форма частиц имеет сферическую форму и гладкую поверхность.

2. Разработана методика определения размера дисперсного материала. Распределение частиц во всех размерных группах равномерное и имеет одинаковый характер.

3. Рентгенофазовый анализ порошковой смеси во всех размерных группах не выявил помимо гидроксиапатита посторонних фаз.

#### **Литература**

1. Legostaeva E.V., Sharkeev Yu.P., Yakovlev V.I., Uvarkin P.V., Kryazheva E.G. Formation of calcium-phosphate biocoatings by method of detonation gas spraying and its properties. – Proceeding of the second Asian Symposium on Advanced Materials. – 2009. – P.305-308.

2. Кулик А.Я., Ю. С. Борисов, А. С. Мнухин и др. Газотермическое напыление композиционных порошков – Л. : Машиностроение; Ленингр. Отделение. - 1985. – 199 с.

3. Шоршоров М.Х., Ю. А. Харламов. Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий. – М. : Наука. - 1978. – 224 с.

4. Тушинский Л.И. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий– М.: Мир. - 2004. – 384 с.

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ЗОЛЫ КАНСКО-АЧИНСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ

О.П. Стебелева<sup>1</sup>, Л.В. Кашкина<sup>1</sup>, О.А. Баяков<sup>2</sup>, Э.А. Петраковская<sup>2</sup>

Сибирский федеральный университет, 660079, г. Красноярск, ул. Киренского, 26, e-mail: olessteb@rambler.ru  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, e-mail: rsa@iph.krasn.ru

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки технических и технологических решений, обеспечивающих высокоэффективную и экологически безопасную утилизацию зольных отходов. К таковым относятся гидродинамические технологии, при которых возникают кавитационные эффекты в жидкости [1]. Суть гидродинамического воздействия может быть сведена к интенсивному турбулентному микроперемешиванию, распространению ударных волн вблизи схлопывающегося кавитационного микропузырька и ударному действию кумулятивных микроструек при несимметричном коллапсе кавитационных микропузырьков. При схлопывании кавитационного микропузырька в локальном объеме вблизи него и внутри образуются области высоких давлений (до 1000 МПа) и температур до 15000°С.

В работе исследуется гидродинамическое диспергирование термообработанной золы Канско-Ачинских бурых углей на макро- и микроуровнях. Состав золы (масс.%):  $SiO_2$ —45-54;  $CaO$ —15-33;  $Al_2O_3$ —5-12;  $C$ —1-2;  $Fe_{[x]}O_{[y]}$ —7-11;  $MgO$ —3-6;  $Na_2O$ —0,1-1;  $SO_3$ —0,1-0,6;  $TiO_2$ —0,1-0,3;  $K_2O$ —0,8-1,5. Содержатся также примеси соединений переходных металлов, таких  $Mn$ ,  $Cr$  и др. Методами оптической микроскопии, РФА (дифрактометр SMART APEX II), ЯГР – эффект Мессбауэра (спектрометр MC1104Ем), ЭМР (спектрометр X-диапазона SE/X-2544) исследовались зольный пеноматериал (ЗП) и расплавленный и затем закристаллизованный материал (РЗМ), полученные по технологии, описанной в работе [2].

Использовался гидродинамический генератор роторного типа (рис.1), с двухлопастной крыльчаткой клиновидного профиля, работающий в режиме суперкавитации, схема и принцип работы которого детально описаны в [3]. При этом режиме кавитационные пузырьки локализуются в хвостовой части нестационарных суперкаверн, а эффективность кавитационного воздействия регулируется гидродинамическими параметрами устройства.

Гидродинамическое диспергирование порошков ЗП и РЗМ проводили на 3% суспензии, в качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, при частоте вращения ротора до 10000 об/мин. в течение 2 минут. В результате воздействия часть дисперсной фазы выпадала в осадок, часть оставалась в состоянии стабильной взвеси. Осадок и взвесь высушивали в чашках Петри при температуре 250°С в течение 72 часов. Режимы диспергирования выбраны согласно исследованиям, проведенным в работах [1, 4, 5].

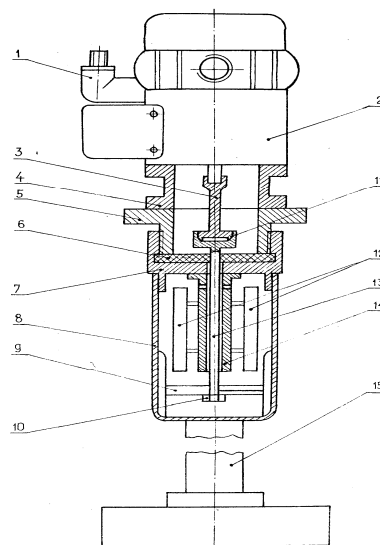
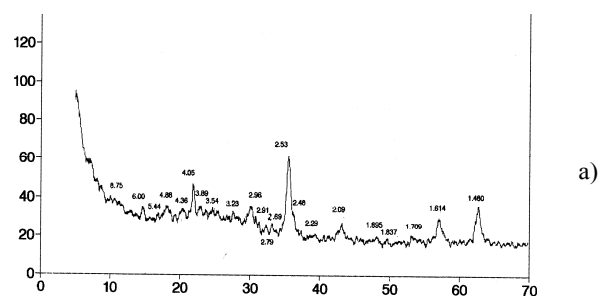


Рисунок 1 – Схема гидродинамического генератора роторного типа: 1 – электрический разъем, 2 – промежуточный вал, 4 – опорное кольцо, 5 – стол, 6 – уплотнение, 7 – втулка, 8 – стакан, 9 – двухлопастная крыльчатка (кавитатор), 10 – гайка, 11 – муфта, 12 – гидротормоз, 13 – вал кавитатора, 14 – втулка, 15 – штабтив

### I. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Исходный размер частиц порошков 0,5 – 0,3 мм, после диспергирования на порядок меньше (0,05 – 0,03 мм). По данным РФА в исходных образцах хорошо проявились линии фаз  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeSiO_3$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $CaSiO_3$ ,  $CaSO_4$ . После диспергирования линий, ответственных за фазы  $FeSiO_3$ ,  $MgFe_2O_4$  выявлено не было. Однако, кроме исходных, таких как  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ , появились хорошо разрешенные линии, отнесенные к  $MgFeAlO_4$ ,  $Na_2(Fe(SO_3)_2) \cdot H_2O$ ,  $Al_2SiO_5$ ,  $Al_2O_3(H_2O)_n$ , что подтверждает протекание в активной зоне кавитации химических реакций и участие воды в этом процессе, появление кристаллогидратов (рисунок 2 а, б).



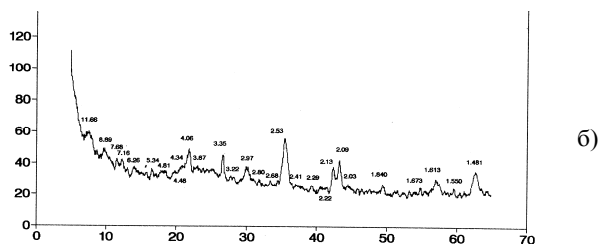


Рисунок 2 - Спектр РФА: а) исходного образца РЗМ, б) образца РЗМ после диспергирования (осадок)

## II. Анализ результатов ядерного гамма-резонанса (эффект Мессбауэра)

Мессбауэровские спектры, измеренные с источником  $Co^{57}(Cr)$  на образце РЗМ до и после диспергирования представляют собой сумму нескольких зеемановских секстетов и квадрупольных дублетов, обусловленных различными состояниями и позициями железа. В исходных образцах обнаружено три железосодержащие фазы: гематит, магнетит и парамагнитная фаза. Фаза гематита, составляющая до 5% от общего содержания железа в золе, имеет сверхтонкое поле  $\sim 510$ кЭ, что меньше 517кЭ в стехиометричном гематите. Это уменьшение поля вероятно связано с разбавлением гематита алюминием, содержащимся в образце.

В фазе магнетита (шпинель) идентифицируются тетраэдрические позиции  $Fe^{3+}(A)$  и октаэдрические позиции  $Fe^{3+}(B)$  и  $Fe^{2.5+}(B)$ , в отличие от стехиометричного магнетита, в котором наблюдаются только два секстета:  $Fe^{3+}(A+B)$  с характерным полем  $H=490$ кЭ и  $Fe^{2.5+}(B)$  с характерным полем 460кЭ. Наблюдалось возникновение неэквивалентных позиций железа по числу магнитных соседей.

В парамагнитной фазе, составляющей до 28% от общего содержания железа в золе, обнаружены катионы  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$ . Парамагнитная фаза представляет собой алюмосиликатные образования, содержащие железо в двух валентных состояниях. В результате диспергирования произошло уменьшение содержания катионов смешанной валентности  $Fe^{2.5+}$  и изменение их мессбауэровских параметров. Вероятно, это связано с окислением магнетита, которое может быть результатом окисления поверхностных катионов при уменьшении размеров шпинельных образований и переходом части магнетита в гематит.

## III. Результаты электронного магнитного резонанса (ЭМР)

Спектр ЭМР исходного образца РЗМ (рис.3) представлен линией сложной формы, которая сформирована присутствием в образце многих магнитных центров, линии которых перекрываются друг с другом. Моделирование спектра позволило выделить три центра: магнетит (шпинель) с параметрами  $g=2,13$ ,  $\Delta H=108$  мТ; гематит  $g=3,3$ ,  $\Delta H=128$  мТ; и парамагнитная фаза  $g=1,8$ ,  $\Delta H=46$  мТ. Параметры спектров из-за сложного состава образцов несколько отличаются от литературных данных [6].

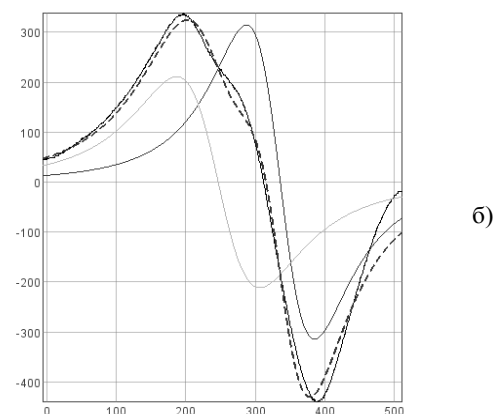
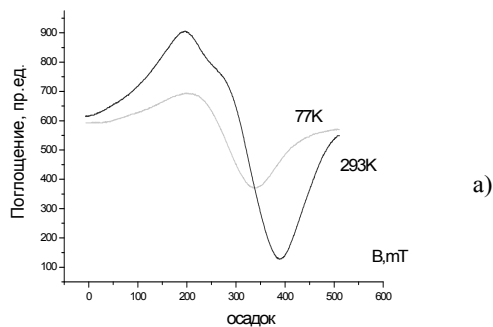
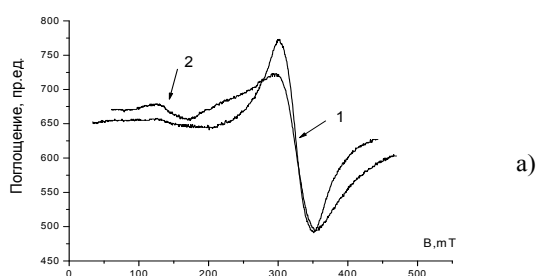
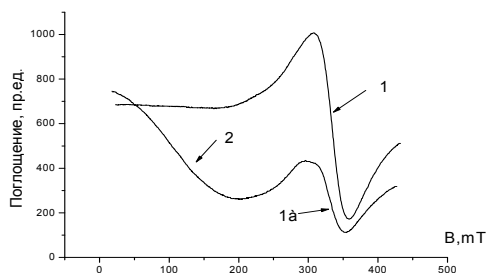


Рисунок 3 – а) Спектр ЭМР осадка РЗМ после диспергирования; б) моделирование спектра ЭМР осадка РЗМ

После диспергирования по спектрам ЭМР осадка фиксируется перестройка парамагнитной составляющей. В этом случае моделирование спектра выделяет две линии с параметрами, совпадающими с известными для наночастиц магнетита:  $g=2,02$ ,  $\Delta H=79$  мТ [7]. Параметры спектра ЭМР гематита также трансформировались:  $g=2,6$ ,  $\Delta H=100$  мТ. Поведение намагниченности осадка характерно для образцов, содержащих в своем составе суперпарамагнитные наночастицы. В образцах ЗП после диспергирования по данным ЭМР в осадке наблюдается повышенное содержание оксида марганца (линия 1, рисунок 4а), во взвеси повышенное содержание окиси железа (линия 2, рисунок 4б), оксид марганца остается в значительно меньшем количестве, чем в первоначальном пеноматериале (линия 1а, рисунок 4б).



а)



б)

Рисунок 4 – а) Спектр ЭМР осадка ЗП после диспергирования; б) моделирование спектра ЭМР осадка ЗП

Таким образом, обнаружено, что диспергирование осуществляется на макро и микроуровнях, вплоть до нанодиапазона. Структура диспергируемых частиц не аналогична исходной структуре. Наряду с разрушением алюмосиликатного каркаса, наблюдается формирование новых фаз, в частности,

кристаллогидратов алюминия, изменяются магнитные свойства железа, присутствующего в образцах, происходит перераспределение количества атомов железа и марганца в осадке и взвеси.

Неравновесные условия, обусловленные кавитационными эффектами, инициируют создание таких температур и давлений, которые в обычных условиях трудно осуществимы. Создаются реальные условия для синтеза новых функциональных материалов, что подтверждено результатами работы [5].

#### Литература

1. Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф. Кавитационная технология // – Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та. –1990. – С.200.
2. Павлов В.Ф., Погодаев А.М., Прошкин А.В., Шабанов В.Ф. Производство теплоизоляционных пеносиликатных материалов // –Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 1999. – С.60.
3. Кулагин, В.А. // Гидродинамика больших скоростей: Межвузовский сборник. -Красноярск. – 1992. – С. 134 -140.
4. Сапожникова Е.С., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Кулагин В.А. // Тезисы докладов XVI Всероссийского симпозиума с международным участием «Сложные системы в экстремальных условиях». – Красноярск. -2012. -С.83 – 84.
5. Стебелева О.П. // Автореф. дис. канд. техн. наук. -Красноярск. – 2011. – 20 с.
6. Noginova, N., Chen F., Weaver T., Giannelis E.P., Bourlinos A.V., Atsarkin V.A. // J.Phys.: Condens Matter”, 2007. – №19. – 246208(15pp).
7. Петраковская Э.А., Исакова В.Г., Баюков О.А., Великанов Д.А. //ЖТФ. - 2005. - т.75. - С. 117 – 120.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАФИТИЗИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ

И.А. Дубинина<sup>1</sup>, В.А. Лопатин<sup>2</sup>, И.В. Осипова<sup>1,2</sup>, Г.А. Глуценко<sup>2</sup>,  
А.М. Жижжаев<sup>3</sup>, А.С. Крылов<sup>2</sup>, Е.В. Томашевич<sup>3</sup>, Г.Н. Чурилов<sup>1,2</sup>

<sup>(1)</sup>Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

<sup>(2)</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036, Красноярск, Академгородок 50/38, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

<sup>(3)</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, 660036, Красноярск, Академгородок 50/24, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

Как показали многочисленные исследования, в качестве стационарной фазы при разделении фуллеренов методом жидкостной хроматографии лучше всего применять углеродные соединения: графиты, сажи и угли [1].

Однако у перечисленных сорбентов имеется один большой недостаток: при многократном использо-

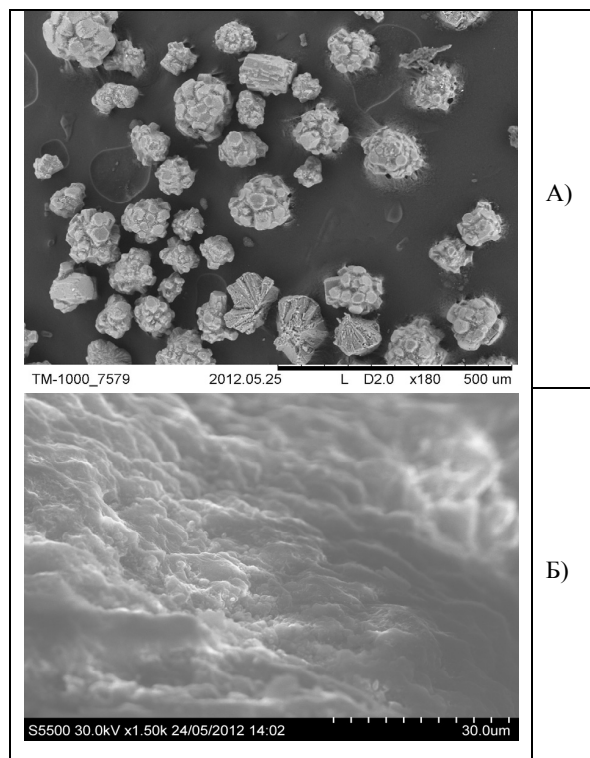


Рисунок 1 – Микроскопическое изображение исходного  $Al_2O_3$

вании эффективность разделения падает вследствие их низкой механической прочности. Эту проблему обычно решают применением сорбентов с твердой основой и привитой фазой [Vuckurper Waters].

В данной работе мы приводим результаты исследования полученного нами сорбента на основе  $Al_2O_3$  с нанесенной на него графитовой оболочкой.

В качестве твердой основы мы использовали порошок  $Al_2O_3$  для хроматографии. На рисунке 1 А) представлено изображение исходного оксида алюминия. Изображения получены на сканирующем электронном микроскопе TM-1000.

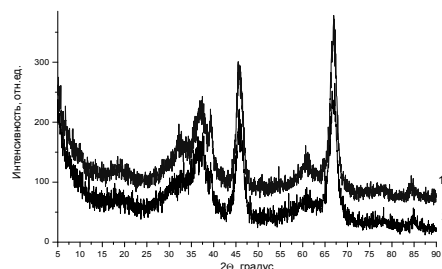


Рисунок 2 – Рентгенограмма графитизированного порошка  $Al_2O_3$ : 1 – до отжига; 2 – после отжига

Сорбент был изготовлен путем нанесения концентрированного раствора фуллереновой смеси на порошок с последующим высушиванием и отжигом при температуре  $800^\circ C$  в специально разработанном автоклаве, рисунок 1 Б). На рисунке мы можем видеть, что углерод покрывает частицы оксида алюминия плотным слоем [2]. Исследования рентгенофазовым методом показали [3], что термическая обработка не привела к существенным изменениям структуры оксида алюминия, рис. 2.

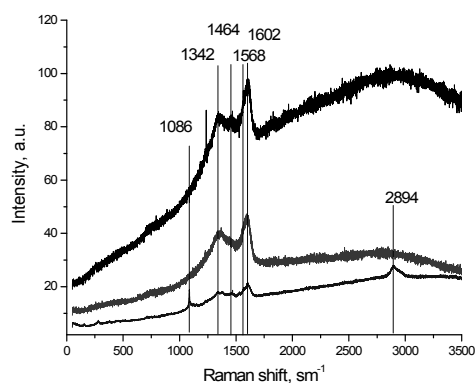


Рисунок 3 - КР-спектры графитизированного порошка оксида алюминия, снятые в разных точках

Далее мы провели исследование углеродной оболочки, рисунок 3. Метод комбинационного рассеяния показал, что в спектре наблюдаются D- и G-полосы, которые характеризуют наличие упорядоченной и неупорядоченной углеродных фаз. Кроме этого наблюдается еще и полоса  $1464\text{ см}^{-1}$ , соответствующая наличию фуллеренов.

Из данных фотоэлектронной спектроскопии следуют [2], что в полученном порошке присутствуют соединения со связями алюминия с  $C_{60}$ , C-C ( $C_{60}$ ), C=O, аморфный углерод, C-O-C, рисунок 4.

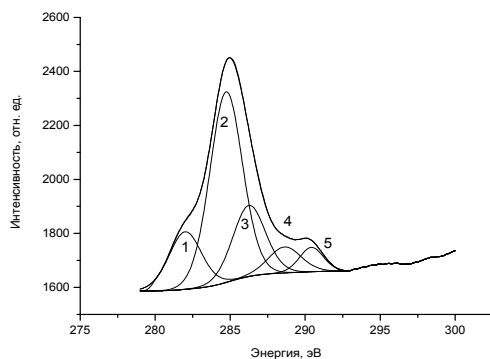


Рисунок 4 – 1s линия углерода:  
1 – 282 эВ Al –  $C_{60}$ ; 2 – 284,7 эВ  $C_{60}$ ; 286,2 эВ  $sp^3$ -гибридизированный углерод; 288,6 эВ C=O; 290,4 эВ C – O – C

Полученный сорбент был испытан в качестве стационарной фазы для жидкостного хроматографического разделения пробы фуллереновой смеси. В качестве элюента была использована смесь толуол-гексан в соотношении 2:8. В результате разделения получены две фракции, которые были прописаны высокоэффективным хроматографом HPLS Agilent.

Первая фракция была выделена с содержанием  $C_{60}$  98%, рис. 5. Вторая фракция была выделена с содержанием  $C_{70}$  70%.

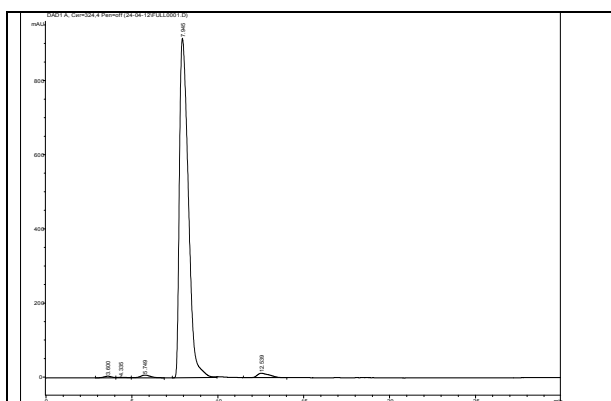


Рисунок 5 – Хроматограмма фракции  $C_{60}$ , время выхода 7,9 мин.

Таким образом, показано, что термическая графитизация порошка оксида алюминия позволяет получать сорбент, разделяющий фуллерены с высоким разрешением и показана возможность его применения в жидкостной хроматографии.

### Литература

1. Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Федоров А.С. Фуллерены: Синтез и теория образования. / Новосибирск: Изд-во СО РАН. - 2007. - 227 с.
2. M. Popov, V. Medvedev, // J. Appl. Phys. 108. - 094317. – 2010.
3. Investigation of fullerene encapsulation in carbon nanotubes using a complex approach based on vibrational spectroscopy // Phys. Status Solidi B 247, Nos. 11–12. - 2743–2745 (2010).



**Раздел 5.**  
**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ (НАНО-) ПОРОШКИ**  
**В МАТЕРИАЛАХ И ТЕХНОЛОГИЯХ**  
**РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

## УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ АЛМАЗОГРАФИТОВЫЕ И АЛМАЗНЫЕ ПОРОШКИ В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ТЕХНОЛОГИЯХ МАССОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ

А.И. Лямкин<sup>1,2</sup>, В.Е. Редькин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, ИИФиРЭ, <sup>2</sup>ОМЭ КНЦ СО РАН  
660074, г. Красноярск, ул.ак. Киренского, 26; тел. (391)2-497-608; E-mail: sfu-redkin@mail.ru

Применение малых частиц с характерным размером 1-100 нм практически в большинстве областей человеческой деятельности уже не вызывает ни каких сомнений. Перевод вещества в ультрадисперсное состояние в настоящее время явилось почти универсальным методом решения многих проблем, возникающих при разработке технологий и материалов с повышенными, новыми или уникальными свойствами.

Уже в 1950-1970х гг. были определены некоторые перспективные области применения малых частиц [1-7]: это материалы с высокой твердостью, прочностью, устойчивые при работе в условиях повышенных и пониженных температур, антифрикционные материалы, электропроводящие полимеры, ферромагнитные и полупроводниковые материалы, материалы, обладающие надежными защитными свойствами против различных видов облучения, в т.ч. ядерных, и другие

Их использование до недавнего времени, как правило, ограничивалось применением в сфере научных исследований и созданием технологий и образцов материалов и изделий для решения единичных и уникальных задач [6-8].

Но наибольший эффект от применения ультрадисперсных порошков может быть достигнут, очевидно, в условиях многотоннажного массового производства и применения широкого спектра материалов, веществ, в технологиях машиностроения, при эксплуатации транспорта, производственного и технологического оборудования, горнодобывающей и сельскохозяйственной, военно-транспортной и другой техники.

К машиностроительным материалам обычно относят металлы и сплавы, материалы, получаемые методами порошковой металлургии, композиционные и гибридные материалы на основе металлической и полимерной матриц, резино-технические изделия, древесные пластики, минералы и материалы на их основе, технические жидкости и некоторые другие. В подавляющем большинстве случаев в таких материалах высока экономическая эффективность применения УДП, когда небольшие добавки (0,001-0,5%) приводят к улучшению (от 20-50 и до 150-250%) физико-механических и эксплуатационных свойств, росту качества продукции и производительности труда. Базовая технология изготовления подобных материалов практически не меняется.

Ультрадисперсные алмазографитовые и алмазные порошки, получаемые из взрывчатых веществ с избыточным содержанием углерода [9,10], наряду с некоторыми другими (например, плазмохимическими технологиями, электрическим взрывом металлических проводников и др.) по воспроизводимости, качеству и производительности

полностью соответствуют требованиям массового производства.

В 1982-84гг. А.М. Ставером с сотрудниками Института гидродинамики им ак. М.В.Лаврентьева СО РАН предложенный ими способ [9,10] был исследован и доведен до промышленной реализации. Считается, что этот способ достаточно подробно изучен, установлены экспериментальные соотношения между основными параметрами (массой и типом ВВ, объемом камеры, теплоемкостью газа и др.), позволяющие оптимизировать процесс синтеза и сохранения возникающей твердой фазы [11,12].

Первое промышленное производство ультрадисперсных алмазографитовых (УДАГ) и алмазных (УДА) порошков было организовано в 1985г. в НПО «Алтай» (г.Бийск). Там же был впервые выполнен большой комплекс научно-исследовательских и опытно-технологических работ в области создания, исследования и внедрения технологий и материалов с использованием УДАГ и УДА [11,12,13].

Чуть позже, под руководством А.М. Ставера совместные работы в этой области были развернуты в отделе физики КНЦ СО РАН и проблемной научно-исследовательской лаборатории ультрадисперсных материалов КГТУ. Было создано несколько производственных участков по синтезу ультрадисперсных алмазографитовых (УДП-АГ\*) и алмазных (УДП-А\*\*) порошков, получаемых по технологиям, несколько отличающимся от бийских, разработано свыше 10 различных материалов и технологий их изготовления [13-15].

Применение УДП-АГ в смазочных материалах (маслах и пластичных смазках). Характер работы трибосопряжений в присутствии смазки с добавками УДП-АГ определяется наличием в зазоре материала в ультрадисперсном состоянии – графита и алмаза, существенно изменяющих свойства смазочной пленки. Количество частиц в  $1\text{ см}^3$  смазки может достигать  $1\text{-}2\cdot 10^{13}$ . В зазоре  $10\text{ мкм}$  число частиц УДП-АГ на площади трения в  $1\text{ см}^2$  может составлять  $1\text{-}5\cdot 10^{11}$ . Такое количество малых частиц в зоне трибосопряжения более надёжно разделяет поверхности трения, уменьшаются адгезионные явления, увеличивается прочность смазочной пленки. Алмазные частицы, составляющие 30-40% от массы УДП-АГ и обладающие определённой режущей способностью в режиме субмикрорезания, играют особо активную роль в процессе приработки

\*Обозначение алмазографитовых порошков по ТУ 40-2067910-01-91.

\*\*Обозначение алмазных порошков по ТУ 3974-001-10172699-94

и «залечивания» микродефектов, в том числе вновь образованных. Этот процесс практически заканчивается (например, при обкатке нового двигателя в 5-10 раз быстрее по сравнению с обкаткой по заводской технологии) при достижении определённой фактической площади контакта, при которой реализуется полужидкостный или жидкостный режим трения [16].

Алмазографитовые присадки к моторным маслам для ДВС [17-20]. Торговое название «УДАВ-Сибма»\*. Рекомендуются для всех режимов обкатки, приработки и эксплуатации новых, изношенных и отремонтированных ДВС. Износ деталей цилиндропоршневой группы уменьшается в 1,5-2,5 раза, эффективная мощность повышается на 4-6%, удельный расход топлива снижается на 5-7% [22].

Алмазографитовые присадки к промышленным и трансмиссионным маслам [18-20]. Такие масла применяются в передачах различного назначения транспортной техники, производственного и технологического оборудования, работающих в широком диапазоне нагрузок, скоростей и температур. Предлагаемые присадки улучшают не только физико-механические и смазочные свойства масел, но и качество поверхностей трения благодаря их постоянной приработке, шаржированию и упрочнению. Значительно сокращается применение серо-, хлор-, фосфор- и фторсодержащих компонентов

Результаты лабораторных и производственных испытаний показали, что масла с УДП-АГ уменьшают коэффициент трения на 20-30%, износ поверхностей трения – в 1,5-2,5 раза, улучшают плавность работы привода, снижаются вибрации и шум передач и механизмов [21,23].

Пластичные смазки. Являются продуктами загущения нефтяных или синтетических масел и введения в них присадок, придающих им коллоидную структуру и необходимые дополнительные свойства. Ультрадисперсные алмазографитовые и алмазные порошки, вводимые в состав базового масла непосредственно или через промежуточную среду, участвуют в формировании структурного каркаса, существенно улучшают механические и эксплуатационные свойства. Подобные смазки с УДП-АГ снижают износ поверхностей трения в 1,5-2,5 раза, коэффициент трения на 20-30%, увеличивается несущая способность сопряжения [16,24]. Как показывает опыт НИР, результаты производственных испытаний и широкомасштабного внедрения, применение УДП-АГ улучшает большую часть структурно-механических и эксплуатационных характеристик смазочных материалов практически всех типов. Увеличивается ресурс работы (например, пробег любого транспорта) в режиме масляного

«голодания». В консервационных, уплотнительных, резьбовых смазках повышается герметичность соединений, уменьшается химическая и электрохимическая коррозия металла из-за сокращения количества, объёма или отказа от многих добавок, как правило, химически-активных, коррозионно-агрессивных. Стабилизируются и уменьшаются усилия на сдвиг и крутящий момент, что важно при автоматизации сборочных операций и ремонте (разборке-сборке) машин и оборудования.

Технологические жидкости для обработки металлов (СОЖ).

Процессы трения, износа и разрушения при обработке металлов резанием и давлением существенно отличаются от того, что происходит в обычных трибосопряжениях машин. Обработка металлов характеризуется исключительно высокими значениями деформаций. Среднее давление на контактные поверхности при горячей обработке составляет 50-500 МПа, при резании и холодной обработке давлением – 200-2000 МПа. Такие давления существенно превышают предел текучести обрабатываемого металла и частично инструмента и приводят к их разрушению. Применение высокодисперсных твёрдых (нерастворимых) добавок, в том числе и УДП-АГ, в смазочно-охлаждающих жидкостях расширяет технологические возможности этих массовых методов обработки, улучшает качество обрабатываемых поверхностей, увеличивает производительность труда.

Технологические жидкости для обработки металлов резанием.

Для операций механической обработки резанием разработаны составы и технологии изготовления смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) на основе минеральных масел, в которые введены УДП-АГ, хлорсульфидированный жир (ХСЖ) и осернённый полиизобутилен (ОПИБ) [25,26]. Ультрадисперсный графит, как и обычный, применяемый в качестве твёрдых добавок в различных смазках и СОЖ, имеет слоистую структуру и обладает высокими смазывающими свойствами. Наличие в СОЖ и на поверхности ультрадисперсных частиц различного рода примесей, естественных и техногенных ПАВ активно способствует созданию и упрочнению граничных плёнок на поверхности инструмента и обрабатываемого материала за счёт адсорбции и протекания поверхностных электрохимических реакций с образованием самостоятельных фаз. Эти процессы протекают и на поверхности каждой частицы, способствуя образованию на первичном молекулярном слое дополнительных слоёв. Число таких частиц, являющихся, по сути, многослойными композиционными структурами, достигает  $10^{12}$  в  $\text{см}^3$ .

Разработанные СОЖ оказались эффективными при ручном и машинном резбонарезании, сверлении отверстий, шлифовании ферритов, фрезеровании и др. Их применение увеличивает срок службы инструмента в 1,3-2 раза, улучшает процесс резания за счёт снижения и стабилизации сил резания на 20-40%, позволяет отказаться от некоторых СОЖ (например, сульфозфрезоло и олеиновой ки-

\*Присадка алмазографитовая к моторным маслам для карбюраторных двигателей / В.Е. Редькин, А.М. Ставер, С.И. Щелканов и др. // Технические условия. ТУ 40-2067910-02-91. – Красноярск: КГТУ – КЦСМ, 1991. – С.16.

слоты), загрязняющих окружающую среду и вредных для здоровья работающих [27].

Технологические жидкости для обработки металлов давлением с применением УДП-АГ [21,28]. Наиболее эффективны на операциях волочения, калибровки, глубокой вытяжки изделий из легированных сталей и титановых сплавов. Улучшают качество поверхности, сокращают число переходов. Позволяют отказаться от нанесения подмазочных слоёв.

Абразивные пасты и суспензии для полирования, доводки и притирки поверхностей деталей машин на основе использования УДП-А и УДП-АГ в качестве свободного абразива. В 1985г. нами было впервые доказано,\* что ультрадисперсные алмазные и алмазографитовые порошки обладают режущей способностью, достаточной для высококачественной обработки поверхностей высокопрочных и твёрдых материалов в машиностроении, приборостроении, радио- и оптоэлектронике, кристаллов, ювелирных изделий с шероховатостью до 0,02-0,001 мкм. Чуть позже эти работы были начаты в НПО «Алтай».

Обработка (формирование) поверхности с использованием свободных частиц в качестве абразива представляет собой сложный физико-химический процесс, включающий различные виды сорбции, управляемые и неуправляемые химические реакции, активизацию поверхностного слоя, образование плёнок и рыхлых структур и другие явления, но отличающийся тем, что частицы алмаза - абразива имеют меньшие углы скругления, чем обычный абразив, количество единичных зерен на единицу площади на один – два порядка выше, чем в существующих пастах и суспензиях. Эти особенности существенно отличают процессы сверхтонкой обработки поверхностей различных материалов ультрадисперсными частицами от известных.

Использование абразивных суспензий на основе воды, индустриального масла, изопропанола или этанола с добавками ПАВ, содержащих АДП-А и УДП-АГ, позволяет получать поверхности деталей с шероховатостью в пределах 0,050-0,02 мкм (13-14 класс) [29]. Такие же результаты были получены на операциях ручной доводки прецизионных деталей с применением абразивной пасты [30].

Эффективность применения УДП-А и УДП-АГ может быть повышена за счёт использования в качестве ПАВ водорастворимых иминофурановых смол (ИФС) на основе сульфаниловой кислоты, впервые синтезируемых Л.Г. Примачёвой. Применение ИФС, обладающей повышенными поверхностно-активными свойствами, позволило создать более эффективными и устойчивыми доводочно-притирочные и полировальные составы с повышенным содержанием УДП-А [31]. Для совместной притирки пар, запорной арматуры, сопровождающейся повышением температур в зоне обработки до

\* Межотраслевая научно-техническая конференция «Ультрадисперсные порошки – получение, свойства, применение». 18-21 ноября 1986года. г. Бийск.

200-230 °С, рекомендуется использовать в качестве термостойкой добавки кремнийорганическую жидкость [32].

Минеральные жидкие смазки с добавками АДП-АГ для пропитки композиционных антифрикционных материалов (пошипников, троллейбусных вставок и др.). Для повышения триботехнических характеристик (снижения коэффициента трения и износа) пористых антифрикционных материалов широко применяется их пропитка маслами. Для этого предложено использовать алмазографитовые масляные суспензии. Пропитку троллейбусных вставок (состав: Fe, Cu, Pb, порошок графита, пористость материала вставки 20-30%) проводили в ультразвуковой ванне (частота 22кГц, мощность 15 Вт/см<sup>3</sup>, время 30 мин). Количество впитываемого масла составляло 4-5% [33,34]. Производственные испытания разработанных вставок проводили при температуре -30 -40° С. Пробег троллейбуса был в 2-5 раз больше, чем при использовании стандартных вставок, изготовленных из каменноугольного пека.

Применение УДП-АГ в эластомерных композициях. Наверное, первой работой в этой области была работа Е.А. Петрова и В.М.Зеленкова [11].

Повышение качества и улучшение эксплуатационных свойств резин, используемых для изготовления шин, транспортерных лент, ремней, манжет, уплотнений, особенно эксплуатируемых в условиях Сибири, Севера и Дальнего Востока остаётся актуальной и сейчас.

Исследования проводились на резинах на основе каучука СКМС-30 АРК. В качестве модифицирующих добавок использовались УДП – АГ и УДП-А. В нашей работе было опробовано два способа ввода частиц в матрицу. В основных исследованиях использовали «мокрый» способ введения. Были получены следующие результаты [35-36]:

1. Условное напряжение при удлинении повысилось на 27 (УДП -АГ) и 47% (УДП-А).
2. Условная прочность при разрыве повысилось на 23% (УДП-А).
3. Сопrotивление раздиру повысилось на 35% (УДП-АГ).
4. Сопrotивление истиранию возрасло на 62% (УДП-А).
5. Модуль упругости в области низких температур увеличивается с 67 до 85 МПа(на 27%).

Улучшение качества модифицированных резин объясняется изменением их структурных характеристик: появление в морфологии матрицы слоистых структур, образованных такими частицами. При возникновении деформации происходит ориентация макромолекул в её направлении, а наночастицы способствуют их более легкому скольжению друг относительно друга, что облегчает ориентацию молекул по направлению приложения нагрузки.

Композиционные электрохимические покрытия, упрочнённые ультрадисперсными частицами. Достоинства КЭП, упрочнённых дисперсными частицами, показаны в [37,38]. Первые исследования по использованию УДА в качестве дисперсной фазы

КЭП были проведены в НПО «Алтай» [11,39]. Позднее, в КГТУ (СФУ) при использовании в качестве дисперсной фазы УДП-А в состав электролита и способ (технология) были внесены некоторые изменения [40,41], подтвердившие высокую эффективность КЭП. В композиционных электрохимических покрытиях повышается микротвердость поверхности (до 20 %), коррозионностойкость и износостойкость (в 1.3–10 раз). Размеры кристаллов осаждаемых материалов, например, хрома уменьшаются на порядок, что приводит к повышению микротвердости покрытия и износостойкости: матриц для холодной вытяжки металлов в 3 раза, пресс-инструмента для порошковой металлургии более чем в 10 раз, штампов – до 5 раз, бурового инструмента в 9–12 раз, режущего инструмента по стали – до 4 раз, по стеклопластику – до 10 раз.

Применение углеродной композиции для антикоррозионных лакокрасочных покрытий. В основу положено общеизвестное водоотталкивающее свойство (гидрофобность) углеродных материалов. Эти свойства используются при защите металла от коррозии. Лакокрасочный материал служит для хорошей адгезии с металлом и закрепления в пространстве частиц. Существует оптимальная концентрация материала, соответствующая размеру частиц и свойствам материала. На порядок возрастает стойкость к агрессивным средам и ультрафиолетовому излучению.

Применение алмазграфитовой смеси в качестве радиопоглощающего материала. Все РПМ (радиопоглощающие материалы) должны обеспечивать поглощение электромагнитной энергии за счет активных потерь в толщине материала и обеспечивать малые отражения электромагнитных волн от поверхности. Применение дисперсного порошка обеспечивает лучшие характеристики РПМ при меньших концентрациях. Характер поглощения длинных волн материалами на основе алмазграфитового порошка указывает на их принадлежность к РПМ с диэлектрическими потерями.

Нанопорошки, перспективный теплоизоляционный материал, обладающие большой удельной поверхностью, - Алмазграфитовая смесь при плотности 60-80 кг/м<sup>3</sup> имеет значение теплопроводности 0.0134 Вт/(м·К) Теплопроводность асбестового войлока – широко используемого ранее, а ныне запрещенного в Европе и США по экологическому признаку изолятора составляет значение 0.052–0.093 Вт/(м·К). Показатели углеродного нанопорошка почти на порядок лучше.

## Литература

1. Натансон, Э.М. Сверхтонкие порошки металлов и их применение / Э.М. Натансон. – Киев: Изд-во АН УССР, 1951. - 226 с.
2. Сутугин, А.Г. Спонтанная конденсация пара и образование конденсационных аэрозолей / А.Г. Сутугин // Успехи химии. – 1969. – Т.38, вып.1. – С. 166-191.
3. Ген, М.Я. Дисперсные конденсаты металлического пара / М.Я. Ген, Ю.И. Петров // Успехи химии. – 1969. – Т. 38, вып.12 – С. 2249-2278.

4. Натансон, Э.М. Коллоидные металлы и металлополимеры / Э.М. Натансон, З.Р. Ульберг.- Киев: Наук. думка, 1971. – 348 с.

5. Veale, C.R. Fine powders. Preparation and use. / N.Y. John Wiley, Halstrd – Press, 1973. – 345 p.

6. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.

7. Физикохимия ультрадисперсных систем: Итоги 1 Всесоюз. конф. "Физикохимия ультрадисперсных систем" – М.: Наука, 1987. – 256 с.

8. Круглов, А.К. Как создавалась атомная промышленность в СССР / А.К. Круглов. – 2-е изд. – М.: ЦНИИатоминформ, 1995. – 380 с.

9. А. с. 116007 СССР. Способ получения алмазов. / Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И., Петров Е.А. – Заявлено 1.07.1982.

10. Лямкин, А.И. Получение алмазов из взрывчатых веществ / А.И. Лямкин, Е.А. Петров, А.М. Ставер и др. // Доклады АН СССР. – 1988. – Т. 302. - №4. – С. 611-613.

11. Сборник докладов. V Всесоюзное совещание по детонации. 5 – 12 августа 1991 года. г.Красноярск. – т.1,2. Под. ред. О.Н. Бреусова, А.А. Воробьева, М.Ю. Мазина. – Черноголовка: МП «Имтех», 1991. – 380 с.

12. Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства: Межвузовский сб. / Отв. ред. А.М. Ставер: КрПИ. – Красноярск, 1990. – 168с.

13. Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры: Материалы межрегиональной конф. с международным участием (17-19 дек. 1996г.) / Отв. ред. В.Е. Редькин. – Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 165 – 167.

14. Ставер, А.М. Разработка, получение и исследование материалов на основе использования УДП / А.М. Ставер, Г.Д. Мальчиков, В.Е. Редькин // Энергонасыщенные ультрадисперсные функциональные среды (ЭФС). Программа Минвуза СССР. Сводный отчет. Под ред. А.М. Липанова. – М., 1986. – С. 86 – 94.

15. Мальчиков, Г.Д. Разработка, получение и исследование материалов на основе использования УДП / Г.Д. Мальчиков, В.Е. Редькин, А.М. Ставер // Энергонасыщенные ультрадисперсные функциональные среды (ЭФС). Progr. Минвуза СССР. Сводный отчет. Под ред. А.М. Липанова. – М., 1987. – С. 46 – 48.

16. Редькин, В.Е. Смазочные материалы с ультрадисперсным алмазграфитовым порошком / В.Е. Редькин // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – №3. – С. 32 – 35.

17. Пат. 1821028 [СССР], С 10 М 177/00. Способ получения смазочного масла / Н.А. Бабин, А.А. Захаров, С.В. Кан, А.И. Лямкин, В.Е. Редькин, А.М. Ставер и С.И. Щелканов. – № 4938147/04; заявл. 23.05.91.

18. Пат. 1833627 [СССР], С 10 М 125/02. Смазочное масло / А.А. Захаров, В.Е. Редькин, А.М. Ставер и А.И. Лямкин. – № 4909002; заявл. 07.02.91.

19. Пат. 1833628 [СССР], С 10 М 141/06. Концентрат присадки для смазочного масла / А.А. Заха-

- ров, В.Е. Редькин, А.М. Ставер и А.И. Лямкин. – № 4915419; заявл. 28.02.91.
20. Международная заявка PCT/SU 91/00134 С 01 М 125/02, С 01 № 20/06, 30/06. Смазочная композиция / А.А. Захаров, В.Е. Редькин, А.М. Ставер, А.И. Лямкин, А.И. Кучма. – Номер международной публикации WO 93/01261; заявл 03.07.91.
21. Ставер А.М. Многофункциональные алмазографитовые присадки к моторным маслам / А.М. Ставер, В.Е. Редькин, Г.В. Янушек и др. // Ультрасупердисперсные порошки, материалы и наноструктуры: Материалы межрегиональной конф. с международным участием (17-19 дек. 1996г.) / Отв. ред. В.Е. Редькин. – Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 165 – 167.
22. Кан, С.В. Высокоэффективные присадки к индустриальным маслам для производственного и технологического оборудования “УДВАГ-Антифрик” / С.В. Кан, В.Е. Редькин, А.М. Ставер // Вестник государственного технического университета. Научно-технические разработки КГТУ / Под ред. В.В. Слабко. – Красноярск: КГТУ, 1996. – С. 34 – 35.
23. Кан, С.В. Антифрикционные присадки к трансмиссионным маслам / С.В. Кан, В.Е. Редькин, А.М. Ставер, Там же. – С. 32.
24. А.с. 1681529 [СССР], С 10 М 125/00. Смазка / С.В. Кан, С.И.Щелканов, А.И. Лямкин, В.П. Логинов, В.Е. Редькин, Н.П. Малишевская. – № 4468033; заявл. 29.07.88.
25. Пат. 1811692 [СССР], С. 10 М 125/02. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов / В.Е. Редькин, А.М. Ставер, А.П. Шангин. – № 4878635/04; заявл. 29.10.90.
26. Пат. 2009186 [РФ], С. 10 М 141/08. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов / В.Е. Редькин, А.М. Ставер, А.П. Шангин. – № 5042179/04; заявл. 15.05.92; опубл. в Б.И., 15.03.94, №5.
27. Редькин, В.Е. Смазочно-охлаждающие жидкости для обработки металлов резанием / В.Е. Редькин // Машиностроитель. – 1998. – № 9. – С. 20 – 21.
28. Ставер, А.М. Применение смазок с УДП графита для волочения и калибровки специальных сталей / А.М. Ставер, В.Н. Истомин, Ю.Д. Акимов, В.Е. Редькин // Новые металлургические технологии и оборудование. Матер. семинара-совещания исполнителей программы “Сибирь” (26-28 янв. 1988г.). – Новосибирск, 1988. – С. 36 – 37.
29. А.с. 17811271 [СССР], С 09 G 1/02. Алмазная абразивная суспензия / А.А. Захаров, В.Е. Редькин и А.М. Ставер. – № 4916316; заявл. 18.01.91; опубл. в Б.И., 15.12.92, №46.
30. Пат. 2058359 [РФ], С 09 G 1/02. Полировальная паста / М.В. Мартоник, В.Е. Редькин, А.М. Ставер. – № 93017419/04; заявл. 05.04.93; опубл. в Б.И. 20.04.96, №11.
31. Пат. 2005758 [РФ], С 09 G 1/02. Шлифовально-полировальный состав / М.В. Мартоник, Л.Г. Примачева, В.Е. Редькин, А.М. Ставер. – № 5039023; заявл. 20.04.92; опубл. в Б.И. 15.01.94, №1.
32. Пат. 2079532 [РФ], С 09 G 1/02. Полировальная паста / М.В. Мартоник, В.Е. Редькин, А.М. Ставер. – № 93053281; заявл. 29.11.93; опубл. в Б.И. 20.05.97, №14.
33. Карпов, И.В. Изготовление металлокомпозиционных материалов на основе железа для скользящих контактов городского электротранспорта /И.В. Карпов, А.В. Ушаков, В.Е. Редькин //Технология металлов. – 2006. - №5. – С.24-27.
34. Карпов, И.В. Ультразвуковая пропитка скользящих контактов смазочными материалами, модифицированными нанопорошками /И.В. Карпов, А.В. Ушаков, В.Е. Редькин, Г.Г. Крушенко //Технология металлов. – 2010. - №11. – С.17-19.
35. Лямкин, А.И. Получение, свойства и применение детонационного наноуглерода в эластомерных композициях / А.И. Лямкин, В.Е. Редькин, Г.А. Чиганова и др. // Каучук и резина. – 2005. – №5. – С. 25 – 29.
36. Ершов, Д.В. Получение и исследование свойств эластомеров, модифицированных ультрасупердисперсными (нано) частицами /Д.В. Ершов, В.Е. Редькин, А.А. Иваненко, Л.С. Науменко, Е.Ю. Лапковская, А.Г. Ткачѳ //Каучук и резина. 2011. -№4. – с.19-22.
37. Сайфуллин, Р.С. Комбинированные электрохимические материалы и защитно-декоративные покрытия на их основе. // IV научн.-техн. конф. По новой технологии электрической и ультразвуковой обработки материалов. Тр. КХТИ. 1961. – С.21-22. 1962. №30. – С. 253-258.
38. Сайфуллин, Р.С. Неорганические композиционные материалы. Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1983. –304 с.
39. Сакович, Г.В. Получение алмазных кластеров взрывом и их практическое использование /Г. В. Сакович, П.М. Брыляков, В.Д. Губаревич и др. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. Т.35. №5. –С. 600-602.
40. Редькин, В.Е. Композиционные электрохимические покрытия повышенной твёрдости и износостойкости / Редькин В.Е., Биронт В.С., Ковалѳ Ю.И. // Ультрасупердисперсные порошки, материалы и наноструктуры: Труды Второй межрегиональной конференции. с международным участием (5-7 октября 1999г.) / Отв. ред. В.Е. Редькин. – Красноярск: КГТУ, 1999. – С. 223-227.
41. Пат. 2410477 [РФ], C25D 15/00. Установка для гальванопластических покрытий изделий / В.Е.Редькин, Ю.С.Ткаченко. - №2009134022; заявл.10.09.2009; опубл. В Бюл.27.01.20011 - №3.

## ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛМАЗОГРАФИТА В ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

*С.Г. Докшанин*

Сибирский федеральный университет, 660074, г. Красноярск, ул. акад. Киренского, 26 Г,  
e-mail: Sergey\_dokshinin@mail.ru

Для эксплуатации машин и оборудования, поддержания работоспособности и продления срока службы для отработавших достаточно долгий срок механизмов требуются новые смазочные материалы, существенно повышающие уровень рабочих нагрузок, температур и скоростей без катастрофических последствий для узлов трения. Помимо создания абсолютно новых марок смазочного материала в последнее время находит широкое применение метод модификации существующих за счет введения в их состав веществ, улучшающих трибологические свойства.

Пластичные смазочные материалы модифицируют за счет введения наполнителей, представляющих нерастворимые в дисперсионной фазе твердые тонкодисперсные материалы, которые при ужесточении эксплуатационных режимов обеспечивают смазочному материалу высокие антифрикционные и противоизносные свойства. В качестве таких материалов используют диселениды и дисульфиды молибдена, графит, тальк, порошки металлов, полимерные материалы и другие вещества, способные повышать смазочные свойства [1, 2]. Тем не менее, длительный срок применения подобных материалов выявил их недостатки, которые определяются значительным износом сопряженных поверхностей, возникновению напряжений в поверхностных слоях и снижению сопротивления усталостному изнашиванию при изменении фактической площади контакта, образованию коррозии на поверхности трения, разупрочнению структуры пластичного смазочного материала [3]. Так как повышенные требования к эксплуатационным свойствам смазочных материалов не могут быть удовлетворены вследствие этих недостатков, то приходится находить более совершенные материалы, которые могут вводиться в пластичные смазки в качестве наполнителей. Это позволяет увеличить долговечность узлов трения за счет повышения несущей способности смазочного слоя, улучшения антифрикционных и противоизносных свойств, снижения температуры в зоне контакта.

Целью проводимых исследований являлось изучение влияния ультрадисперсного порошка алмазографита (УДПАГ) на триботехнические свойства пластичных смазочных материалов.

Хорошие адгезионные способности УДПАГ к металлическим поверхностям за счет повышенной поверхностной энергии способствуют прочному удержанию слоя смазочного материала на поверхности трения. Частицы наполнителя локализуют участки трущихся поверхностей, образуя на них прочную пленку, препятствующую схватыва-

нию, снижающую коэффициент трения и способную выдержать существенные контактные нагрузки.

В данной работе представлены отдельные результаты экспериментальных исследований, проводимых в рамках изучения триботехнических свойств УДПАГ и возможность его применения для смазочных композиций на основе пластичных смазочных материалов, применяемых в подшипниках качения.

Эффективность использования такого наполнителя в смазочных материалах оценивалась по интенсивности изнашивания подшипников качения, величине моментов трения, реологических характеристик новых смазочных композиций, температуре узла и другим параметрам.

Для создания смазочных композиций с ультрадисперсным алмазографитом применялись пластичные смазочные материалы марок ЦИАТИМ-201 и Солидол (С), используемые в опорных узлах с подшипниками качения. Выбор этих марок для исследований основывался на различии их триботехнических свойств.

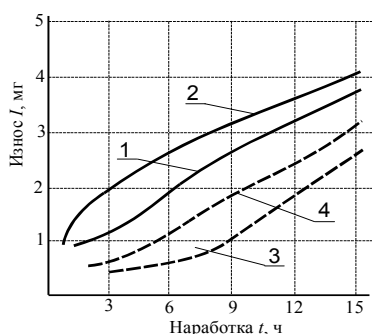
Если литиевая смазка ЦИАТИМ-201 имеет удовлетворительную механическую стабильность, хорошую морозостойкость и работоспособна в широком интервале температур, то кальциевая смазка Солидол (С) при хорошей водостойкости, коллоидной стабильности и защитных свойствах имеет несколько узкий диапазон рабочих температур и низкую механическую стабильность.

Испытания выполнялись на лабораторных установках, моделирующих работу подшипникового узла при однонаправленном вращении подшипника. В качестве образцов были взяты конические роликоподшипники типа 7208. Объем смазочного материала составлял 1/3 объема свободного пространства подшипника. Прикладываемая радиальная нагрузка изменялась в диапазоне от 0,5 до 2,5 кН, частота вращения внутреннего кольца составляла 1200 об/мин. Исследования проводились при концентрации УДПАГ в смазочных композициях от 0,5 до 5 % от массы смазочного материала.

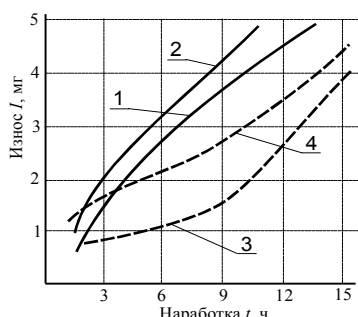
Изображенные на рис. 1 графики представляют зависимости изменения износа подшипника от нагрузки, получены при нагрузках 0,5 и 2 кН для смазок-основ и смазочных композиций при концентрации наполнителя 1 % масс.

Такая концентрация ультрадисперсного алмазографита наиболее оптимальна при использовании в пластичных смазочных материалах [4].

По данным графикам можно отметить, что введение УДПАГ в смазки-основы снижает величину износа для Солидола (С) и ЦИАТИМ-201 при всех нагрузках.



А)



Б)

Рисунок 1 - Зависимость величины износа от наработки для пластичной смазки Солидол С (а) и ЦИАТИМ-201 (б): 1-без добавки (0,5 кН); 2-без добавки (2 кН); 3- с добавкой УДПАГ(0,5 кН); 4- с добавкой УДПАГ (2 кН)

Для нахождения зависимости интенсивности износа подшипников качения, смазываемых пластичным смазочным материалом, использовался метод факторного эксперимента с преобразованием параметра оптимизации (износа) и определяющих факторов при наличии между ними нелинейной связи. Уравнение функциональной зависимости между параметром оптимизации и исследуемыми факторами имеет вид [5]:

$$I = a_u t^\beta.$$

Однако, все действующие на узел факторы трудно объединить единственной величиной  $a_u$  и определить вероятные зависимости между действующей нагрузкой, материалом деталей подшипника и смазочным материалом, а также другими параметрами, определяющими работу подшипникового узла. Учитывая многофакторность, и выбрав из них наиболее значимые, зависимость параметра оптимизации может быть представлена в виде

$$I = a_u t^\beta = k_u X_1^m X_2^n X_3^p X_4^q t^\beta.$$

где  $I$  – износ подшипника качения, являющийся параметром оптимизации;  $k_u$  – коэффициент уравнения, отражающий влияние неучтенных факторов;  $X_1, X_2, X_3$  и  $X_4$  – факторы;  $m, n, p, q$  и  $\beta$  – степенные коэффициенты. Показатели степени, а также коэффициент пропорциональности  $k_u$  определяются на основе экспериментальных данных.

Результаты проведенных экспериментов позволили получить эмпирические закономерности, отражающие влияние таких факторов, как нагрузка, время наработки и коэффициента трения на износ подшипников качения, в которых применялись пластичные смазочные материалы:

$$I = \varphi(P, f, t),$$

где  $I$  – износ подшипника качения;  $\varphi$  – функция отклика;  $P$  – нагрузка на подшипник;  $f$  – коэффициент трения качения;  $t$  – время наработки.

Уравнение функциональной зависимости между параметром оптимизации и исследуемыми факторами будет иметь вид:

$$I = k_u \cdot X_1^m \cdot X_2^n \cdot t^\beta.$$

Полученные для смазочных материалов формулы зависимостей представлены в следующем виде:

для смазочного материала ЦИАТИМ-201:

$$I = 0,108 P^{0,403} f^{-0,145} t^{1,083};$$

для смазочной композиции ЦИАТИМ-201 с добавкой УДПАГ:

$$I = 0,2073 P^{0,3569} f^{0,1655} t^{1,0763};$$

для смазочного материала Солидол (С):

$$I = 0,0772 P^{0,4877} f^{-0,4919} t^{0,8784};$$

для смазочной композиции Солидол (С) с добавкой УДПАГ:

$$I = 0,6443 P^{0,2529} f^{1,5142} t^{0,791}.$$

**Выводы.** Проведенные лабораторные исследования показали эффективность применения ультрадисперсного порошка алмазографита в качестве наполнителя к пластичным смазочным материалам, а также позволили определить зависимости износа роликового подшипника качения при использовании в нем пластичных смазочных материалов Солидол и ЦИАТИМ-201 с УДПАГ в качестве наполнителя к ним.

### Литература

1. Жевнов В.В., Смуругов В.А., Деликатная И.О. и др. О влиянии ультрадисперсных наполнителей на реологические свойства пластичных смазок. // Трение и износ. – 2001. – (22) № 6. – С. 699-702.
2. Люты М., Костюкович Г.А., Скаскевич А.А. и др. Методология создания смазочных материалов с наномодификаторами. // Трение и износ. 2002. – (25) № 4. – С. 411-424.
3. Погодаев Л.И., Кузьмин В.Н., Петров В.М.. Новый пластичный смазочный материал. // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2006. – № 6. – С. 34-47.
4. Терентьев В.Ф., Еркаев Н.В., Докшанин С.Г. Трибонадежность подшипниковых узлов в присутствии модифицированных смазочных композиций. – Новосибирск: Изд-во «Наука» СО РАН. - 2003. – 142 с.
5. Браун Э.Д., Евдокимов Ю.А., Чичинадзе А.В. Моделирование трения и изнашивания в машинах. – М.: Машиностроение. - 1982. – 191с.



## НАНОПОРОШКИ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

П.О. Суходаев

Научный консультант проф. В.Е. Редькин

Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,  
e-mail: suhodaev7@mail.ru

Алюминий и сплавы на его основе являются важнейшими конструкционными материалами в современной технике, благодаря их высокой удельной прочности. Вместе с тем, алюминиевые сплавы, получаемые традиционно применяемыми методами легирования, в значительной мере достигли своего предела конструкционной прочности. Поэтому, в настоящее время большой интерес представляют композиционные материалы с алюминиевой матрицей. Улучшение физико-механических и эксплуатационных свойств сплавов на основе алюминия возможно за счет модифицирования их дисперсными частицами другой фазы. Особый интерес представляют наноразмерные частицы тугоплавких химических соединений, так как они обладают уникальными физико-химическими и механическими свойствами, иногда существенно отличающимися от свойств объемных материалов того же химического состава, причем эти свойства могут в определенной степени передаваться получаемым из них или с их участием изделиям. Это связано с тем, что в нанометровом масштабе возникают качественно новые эффекты, свойства и процессы, определяемые законами квантовой механики, размерным квантованием в малых структурах, отношением поверхность/объем и другими явлениями и факторами.

Как известно, физико-механические свойства и эксплуатационные характеристики металлоизделий зависят не только от химического состава сплавов, из которых их изготавливают, но и от степени измельчения структурных составляющих. Чем мельче структура, тем выше механические свойства металлоизделий. Наночастицы способны измельчать структуру отливок при кристаллизации, тем самым повышая механические характеристики: прочность, пластичность, твердость, износостойкость и другие.

Влияние наночастиц тугоплавких химических соединений на механические свойства изделий из алюминиевых сплавов объясняется тем, что, с одной стороны, частицы препятствуют движению дислокаций в матрице (механизм упрочнения Орована), с другой стороны, при достаточном смачивании жидким алюминием частицы являются центрами кристаллизации, и, таким образом, уменьшают размер кристаллического зерна металла, который влияет на предел текучести, согласно соотношению Холла-Петча:

$$\sigma_T = \sigma_i + k_i d_1^{-1/2},$$

где  $\sigma_i$  – внутреннее напряжение, учитывающее сопротивление движению дислокаций;

$k_i$  – коэффициент наклона в уравнении Петча, связывающий  $d_1$  и  $\sigma_T$ .

При жидкофазном методе модифицирования алюминия прямое введение нанопорошков в расплав чрезвычайно осложнено рядом причин: частицы легко слипаются и компактируются, при незначительном нагреве в обычной атмосфере они интенсивно взаимодействуют с собственными, адсорбированными газами, а также, несмотря на достаточно высокую плотность, легко образуют в воздухе пылевидную взвесь. Десорбция растворенных газов при нагреве нанопорошков в жидкой среде сопровождается процессом их молизации на межфазной границе, и частицы порошка за счет понтоного эффекта всплывают к поверхности расплава, окисляются и в дальнейшем не смачиваются. Поэтому, необходима предварительная подготовка порошков перед введением в расплав, которая заключается в плакировании их поверхности металлическими пленками [1].

В работах [1] и [2] предложена технология введения модификаторов, заключающаяся в следующем: смесь фрагментированного алюминиевого сплава (гранулы, стружка, сечка) с нанопорошками помещается в алюминиевый контейнер и интенсивно перемешивается в барабане с эксцентричными осями, после этого контейнер выдавливается через отверстие матрицы с помощью гидравлического пресса (рисунок 1). Таким образом, получается модифицирующий пруток, который помещается в расплав. Общий вид прутка изображен на рис. 2.

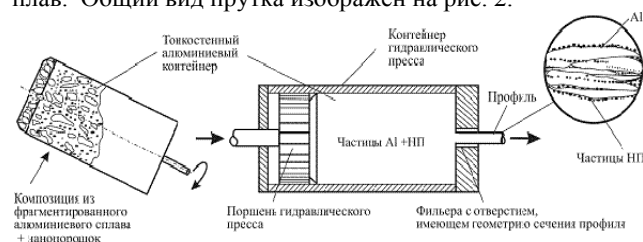


Рисунок 1 - Схема технологии изготовления модифицирующего прутка, содержащего наночастицы

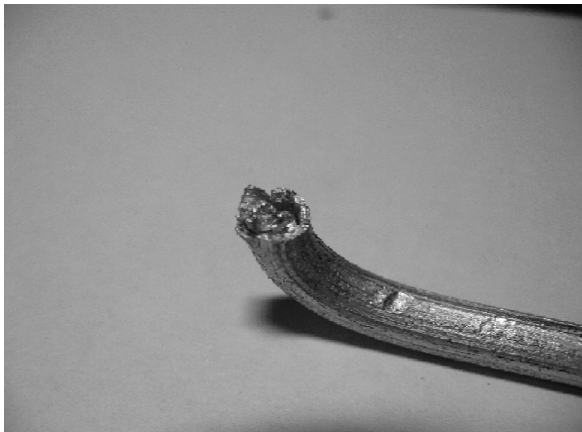


Рисунок 2 - Пруток-модификатор

В работе [1] по данной технологии был модифицирован различными ультрадисперсными порошками ряд литейных и деформируемых сплавов алюминия. Испытания механических свойств полученных образцов во всех случаях показали увеличение предела текучести, временного сопротивления, относительного удлинения при разрыве, и уменьшения размера зерна. Например, для сплава Д16, модифицированного частицами SiC, предел текучести повысился на 11%, относительное удлинение – на 31,6%, размер зерна уменьшился в 2 раза.

В настоящей работе на основе вышеописанной технологии были изготовлены образцы из алюминия марки А7, модифицированные нанопорошком оксида алюминия, полученного методом электровзрывного синтеза [4], Распределение частиц по размерам представлено на рис. 3.

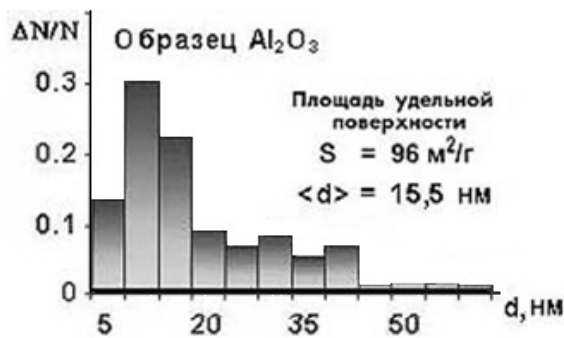


Рисунок 3 – Распределение по размерам частиц оксида алюминия электровзрывного синтеза

Модифицирующие прутки спрессовывали из смеси сечки алюминиевой проволоки и порошка ультрадисперсного оксида алюминия (содержание порошка в смеси 5-6%). Смешивание сечки и порошка производилось на специальной установке, реализующей «водопадный» режим движения компонентов смеси. В отличие от технологии, описанной в работе [1], вместо алюминиевого контейнера использовали стеклянную емкость, что позволяло визуально контролировать процесс перемешивания

и практически исключить эффект натирания материала контейнера на поверхность компонентов смеси. Затем подготовленную смесь извлекали из емкости и помещали в пресс-форму [3].

Для улучшения смачиваемости наночастиц расплавом алюминия возможно нанесение на поверхность порошков одного или нескольких слоев покрытий из металлов или их соединений плазмохимическим, химическим, электролитическим или другими методами. Материал и количество слоев покрытий определяется размерами кристаллических решеток, теплофизическими свойствами, состоянием поверхности и некоторыми другими факторами.

#### Литература

1. Сабуров, В. П. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов / В.П. Сабуров [и др.]. // Низкотемпературная плазма. Т. 12 – Новосибирск: Наука. - 1995. – 344 с.
2. Крушенко Г.Г. Применение нанопорошков химических соединений для улучшения качества металлоизделий // Технология машиностроения.- 2002. - № 3. - С. 3-6.
3. Суходаев П.О., Ардамин В.А. Композиционные материалы на основе алюминия, упрочненные наночастицами// Материалы XXIII Международной инновационно-ориентированной конференции молодых ученых и студентов (МИКМУС - 2011). - Москва, 14-17 декабря 2011 г.. / М: Изд-во ИМАШ РАН, 2011. – 289 с.
4. Электровзрывная технология получения наноразмерных порошков[Электронный ресурс] URL: <http://www.hcei.tsc.ru/ru/cat/technologies/tech12.html>.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШОВОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Fe-Cu ПСЕВДОСПЛАВА

А.Г. Мейлах

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, ул. Амурдсена, 101; факс(8-343)2679186;  
e-mail: meilach\_imet@mail.ru

Проблема улучшения качества и надёжности в эксплуатации металлоизделий имеет непреходящую актуальность, поскольку от успешности её решения зависит развитие техники. Создание материалов с повышенным уровнем физико-механических свойств возможно путём формирования структуры с размерами зёрен <1 мкм. Так, у нанокристаллического (НК) никеля с зерном < 0,1 мкм, полученного из нанопорошка (НП) методом высокотемпературной газовой экструзии, достигнуты показатели:  $\sigma_b = 700$  Н/мм<sup>2</sup>,  $\delta = 15$  % [1], тогда как у микроструктурированного никеля  $\sigma_b = 180$  Н/мм<sup>2</sup>,  $\delta = 12$  %. Однако, получение наноматериалов осложнено термической неустойчивостью дисперсной микроструктуры, обусловленной протеканием процесса рекристаллизации и ростом зёрен. Сохранить мелкокристаллическую структуру значительно проще в гетерогенных материалах, в которых составляющие фазы взаимно тормозят рост зёрен. К таким композитам относятся, например, железомедные псевдосплавы (ПС) с размером зерна < 0,5 мкм, полученные прессованием и твердофазным спеканием микрогранул с тонкослойным (< 0,5 мкм) чередованием компонентов, которые возникают при размоле смесей микрочастиц железа и меди [2]. Без послойного разделения компонентов в прессовках из смеси нанокристаллов Fe и Cu, как и в прессовках из индивидуальных металлических наночастиц, релаксация структуры наступает при нагреве до 0,2 – 0,3 температуры плавления [3], что недостаточно для достижения приемлемого уровня плотности спеченных материалов. Поэтому данная работа направлена на создания Fe-Cu НП, имеющих подходящее строение для получения металлических НК-материалов на основе железа холодным прессованием и спеканием.

### Материалы и методика эксперимента

В качестве метода получения нанопорошков был выбран химико-термический, позволяющий гарантировать заданные состав и распределение компонентов [4]. При получении Fe-Cu порошков использовали реактивы: сульфаты железа FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и меди CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O "х.ч.", щавелевую кислоту H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и гидроксид калия КОН "х.ч."

Образцы из НП диаметром 10 мм и высотой 5 – 6 мм компактировали в жесткой матрице и спекали в атмосфере водорода (температура точки росы –30 °С) и в вакууме (остаточное давление 6,65·10<sup>-3</sup> Па). У прессованных и спеченных образцов путем обмера и взвешивания определяли плотность и пористость. Твёрдость и прочность определяли стандартными методами [5]. Микротвёрдость измеряли на твердомере "Микромет 50-3". Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН - 2 в Cu<sub>K<sub>α</sub></sub>-излучении. Для изучения микроструктуры и оценки размера частиц НП и зерна в спеченных ма-

териалах применяли растровый электронный микроскоп CarlZeiss EVO 40. Площадь удельной поверхности порошков определяли методом БЭТ на приборе Sorptomatik и на газостате ГХ-1.

### Результаты и обсуждение

Прежде всего, необходимо было определить, какое строение термически разлагаемых соединений окажется более эффективным для рассматриваемой цели: случайно чередующихся кристаллов, характерное для соосаженных кристаллов, или "оболочковое", при котором кристаллы соединения одного металла окружены разделяющими их кристаллами соединения другого металла, что возможно при последовательном получении компонентов.

Сначала нанопорошки с 10 – 50 % Cu получали методом разложения в водороде при температуре 450 °С соосаженных щавелевой кислотой оксалатов из раствора солей железа и меди. Измеренная площадь удельной поверхности этих порошков монотонно возрастала с 9,8 до 10,9 м<sup>2</sup>/г при увеличении концентрации меди. По-видимому, продукты пиролиза оксалата железа до окончания процесса эффективно разделяют наночастицы меди, чистый порошок которой при данной температуре становится грубодисперсным. Средние размеры частиц Fe – Cu-порошков, вычисленные по значениям удельной поверхности [6], составили 60 – 75 нм. Однако отжиг в водороде при 750 °С в течение 1 ч свободно насыпанных порошков вызвал "островковое" спекание и образование кристаллов до ~ 1 мм, выявив непригодность данного метода для создания термоустойчивых НК-материалов.

В случае получения НП с "оболочковым" строением частиц предварительно приготовленный порошок оксалата железа помещали в раствор сульфата меди, где на поверхность частиц оксалата железа осаждался оксалат меди после добавления в реакционную суспензию щавелевой кислоты. Для разложения последовательно осажденных Fe-Cu-оксалатов их нагревали при 400 и 500 °С. Из расширения рентгеновских линий железа и меди следует, что средние размеры зёрен в частицах полученных порошков значительно меньше 1 мкм [7]. На рисунке 1 видно, что полуширина линий медной фазы ПС увеличивается, а средний размер зерна, соответственно, уменьшается с понижением температуры восстановления порошка, в то время как те же характеристики железной фазы практически не зависят от концентрации меди и температуры восстановления. Полуширина линии  $\theta$ , град. железа на рентгенограмме порошка, содержащего 30 % Cu, и после отжига при 750 °С осталась прежней.

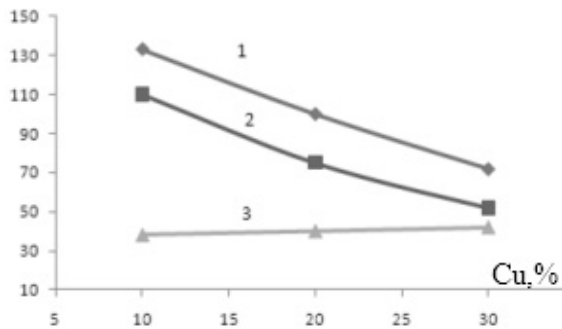


Рисунок 1 – Зависимость полуширины рентгеновских пиков меди (1 и 2) и железа (3) от состава и температуры получения порошков: 400 и 500 °С (1 и 2), 400 и 500 °С (3).

Таким образом, качественные оценки показали, что медная фаза в продуктах разложения последовательно осажденных оксалатов в большей степени, чем в соосажденных, изолирует зерна железа. Зерна меди (см. рисунок 1) уменьшаются с её концентрацией в порошке — с уменьшением толщины "оболочки". Уменьшить же толщину "оболочки", не меняя состава порошка ПС, можно путем измельчения зерен железа, т. е. увеличения их поверхности. Для этого в качестве прекурсоров были использованы железомедные гидроксиды, которые проще, чем оксалаты, осаждать (и фильтровать) в мелкокристаллическом состоянии.

Гидроксид железа FeOОН получали обработкой твердого сульфата железа концентрированным раствором щелочи КОН [4]. Отмытый от сопутствующих продуктов реакции порошок FeOОН помещали в раствор нитрата меди, где его частицы покрывались гидроксидом меди при добавлении щелочи. Площадь удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) Fe-Cu и размеры частиц (d) порошков, полученных восстановлением гидроксидов водородом, соответствовала следующим значениям:

Температура восстановления, °С	400	450	500
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	17,5	11,1	7,6
d, нм	42	58	96

Исследование спекаемости Fe-Cu НП при 400, 600, 800 и 1000 °С выдержкой в течение 1 ч при каждой температуре проведено на примере порошков, содержащих 20 % Cu. Установлено, что уплотнение прессованных (400 МПа) образцов возрастает по мере повышения температуры спекания, причём основное уменьшение пористости происходит в интервале 600–800 °С.

Процессы консолидации Fe-Cu порошков, полученных из гидроксидов, и формирования физико-механических свойств композитов исследовали при варьировании концентрации меди (10 – 30 % Cu), давления прессования (400 – 600 МПа), температуры (800 – 1000 °С) и длительности спекания (0,5 – 1,0 ч) в водороде (таблица). На рисунке 2 показана структура спеченного композита, содержащего 20 % Cu.

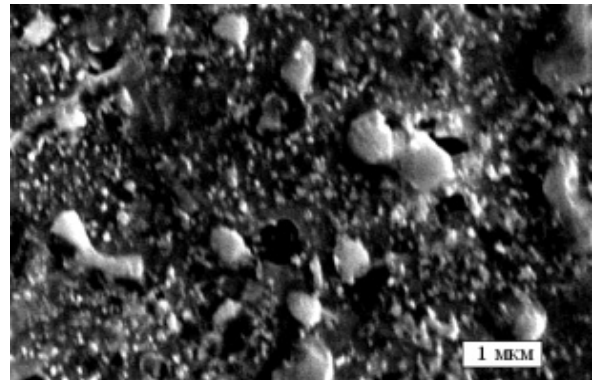


Рисунок 2 – Микроструктура железомедного композита.

Основная непрерывная фаза имеет достаточно однородный размер зерна, не превышающий 100 нм. В нанокристаллической матрице наблюдаются регулярно расположенные более крупные (~ 0,5 – 1,0 мкм) включения меди.

Таблица – Зависимость свойств железомедных нанокристаллических материалов от состава и технологических параметров

Cu, %	Давл. прес., МПа	Т спекания, °С	Время спекания, ч	Плотность, г/см <sup>3</sup>	HV, Н/мм <sup>2</sup>
30	600	800	0,5	6,94	1300
10	400	800	1,0	6,87	1050
30	400	1000	1,0	7,05	1350
10	600	1000	0,5	7,10	1500

Из представленных в таблице данных следует, что наибольшее значение микротвердости спеченных образцов 1500 Н/мм<sup>2</sup> характерно для материала с максимальной плотностью. Это согласуется с литературными данными [2]: при уменьшении пористости железомедного материала из механически гранулированного порошка с 6 до 4 % твердость композита увеличилась в ~ 1,3 раза. Следует отметить, что полученный из нанопорошка композит с пористостью 11,2 % (плотность 7,1 г/см<sup>3</sup>) имеет твердость 1500 МПа, что на 20 % больше, чем из гранул с толщиной слоёв 0,5 мкм [2] при пористости 8 %. То есть уменьшение размера зерна материала больше сказывается на величине твердости, чем уменьшение его пористости. Твёрдость созданных железомедных композитов, по которой оцениваются и другие механические свойства, в 3-4 раза больше, чем у крупнокристаллического материала [8].

В результате выполненных исследований получены металлические порошковые нанокристаллические конструкционные материалы наиболее простым и экономичным методом.

### Выводы

1. Получены железомедные нанопорошки (с 10 – 50 % Cu) с удельной поверхностью 7 – 17 м<sup>2</sup>/г путем восстановления водородом при 400 – 500 °С соосажденных оксалатов или отличающиеся большей термостойкостью – восстановлением последовательно осажденных оксалатов и гидроксидов из раствора солей Fe и Cu,

2. В процессе спекания при 1000 °С прессовок Fe – Cu-порошков с частицами, состоящими из железного ядра и тонкой медной оболочки, формируется матричная структура композита с непрерывной нанокристаллической фазой Fe – Cu и включениями меди размером 0,5 – 1 мкм.

3. Микротвердость нанокристаллических Fe – Cu композитов в зависимости от плотности 6,9 – 7,1 г/см<sup>3</sup> составляет 1300 – 1500 Н/мм<sup>2</sup>, что не менее чем в 3 раза выше, чем у крупнокристаллического Fe – Cu псевдосплава.

### Литература

1. Алымов М. И., Леонтьева О. Н. Нанокристаллические материалы на основе никеля // ФХОМ, 1996. № 4. С. 108 – 111.

2. Радченко П. Я., Паничкина В. В., Радченко О. Г., Скороход В. В. Процессы уплотнения при спекании мелкодисперсных железомедных псевдосплавов // Порошковая металлургия. - 2000. - № 12. - С. 22 – 28.

3. Новиков В. И., Трусов Л. И., Лаповок В. Н., Гелейшвили Т. П. Особенности роста частиц ультрадисперсных порошков при спекании // Порошковая металлургия. - 1984. - № 2. - С. 29 – 35.

5. Буланов В.Я., Савинцев П.П. Диагностика свойств композитов. -Свердловск: УрО АН СССР, 1989. - 254 с.

4. Леонтьева О. Н., Алымов М. И., Теплов О. А. Гетерофазный синтез ультрадисперсных железомедных порошков // ФХОМ. - 1996. - № 5. - С. 105 – 109.

6. Паничкина В. В., Уварова И. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. Киев: Наук. Думка, 1973.

7. Русаков А. А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат. - 1977. — 479 с.

8. Гусев А.И. // Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.

## ТЕХНОЛОГИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Е.С. Ананьева, Е.А. Новиковский, В.Б. Маркин

ФГОБУ ВПО Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

### Теоретическое обоснование целесообразности модификации углеродными наночастицами полимеров и композитов на их основе

Прогресс развития мирового машиностроения диктует необходимость расширения областей применения волокнистых полимерных композиционных материалов (ВПКМ), обладающих высокими удельными упругими и прочностными характеристиками. При этом специфика производства и эксплуатации конструкций и изделий из ВПКМ предъявляет к ним дополнительные требования как материаловедческого, так и технологического плана. Прочность, жесткость и долговечность композита в определенный момент времени являются функцией технологической предистории материала и последующей программы его нагружения [1,2].

Следовательно, для обеспечения требуемого уровня надежности ВПКМ должны обладать высо-

кими динамическими и статическими усталостными свойствами, высокой вязкостью разрушения (трещиностойкостью) и другими свойствами, связанными со способностью полимерной матрицы сопротивляться действию эксплуатационных факторов.

Задача снижения тенденции к образованию трещин в процессе получения и эксплуатации КМ особенно актуальна для конструкционных пластиков на основе высокопрочных, высокомодульных углеродных волокон. В силу специфики физико-механических свойств данного класса волокон, ни одно из существующих в настоящее время связующих не удовлетворяет в полной мере требованиям по вязко-упругим, прочностным и другим свойствам, что предопределяет невысокий процент реализации свойств волокна (порядка 60 %) и низкую трещиностойкость пластика. В настоящее время разработан ряд методов, представленных на рисунке 1, позволяющих в определенной мере повысить технологическую монолитность изделий из КМ.

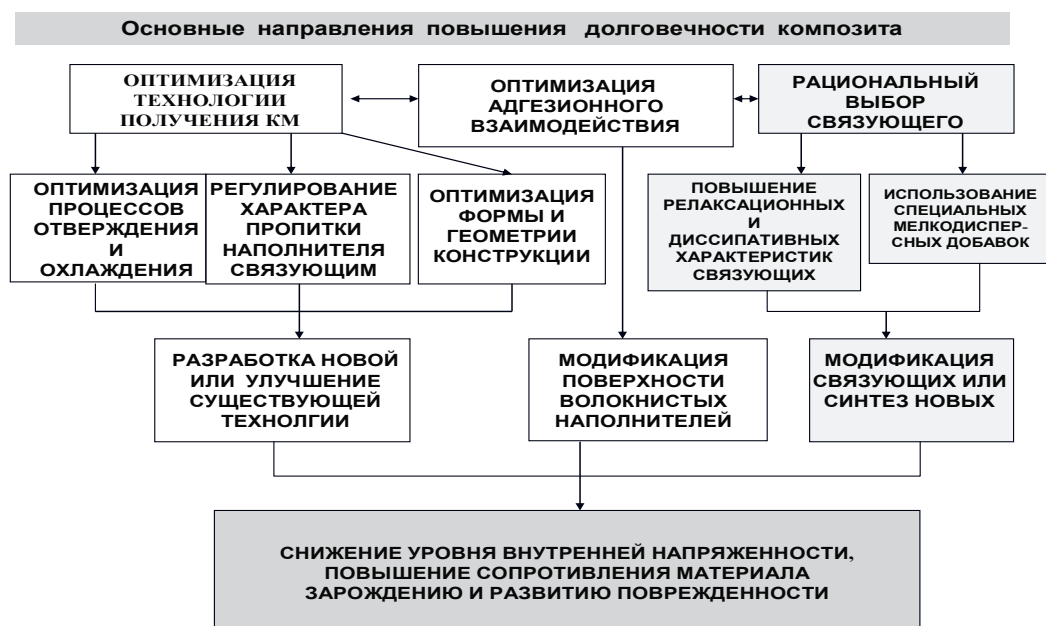


Рисунок 1 - Основные направления повышения долговечности ВПКМ

Анализ существующих методов показывает, что проблема является сложной комплексной научно-технологической задачей. Хотелось бы акцентировать внимание на том, что каждый из представленных методов не является универсальным. Лишь комплексное их использование может обеспечить решение поставленной задачи.

Полимерные композиции на основе эпоксидных олигомеров, благодаря комплексу ценных свойств, широко используется в качестве связующих компо-

зиционных материалов на основе углеродных волокон. Вместе с тем, невысокие ударо- и трещиностойкость эпоксидных связующих ограничивают применение углепластиков на их основе, в условиях длительного воздействия ударных, вибрационных нагрузок, температурных перепадов [2,3].

Преодоление указанных недостатков с помощью традиционных физико-химических методов модификации, основанных на применении пластификаторов, отвердителей с гибкими молекулярны-

ми цепями, не всегда эффективно, поскольку при этом существенно снижается модуль упругости и теплостойкость. Исходя из анализа возможных механизмов разрушения полимерного композита, теоретически предсказуема возможность усиления полимерного материала углеродными наночастицами [3,4].

Поверхностная энергия разрушения и, следовательно, устойчивость к распространению трещин отверждённых эпоксидных смол сравнительно мала. Обычно она лежит в пределах от 80 до 250 Дж/м<sup>2</sup>. Введение частиц наполнителя в хрупкие полимеры препятствует росту трещин. При этом возрастание устойчивости к распространению трещин в абсолютных значениях может быть не очень большим, однако, вследствие низкой поверхностной энергии разрушения не наполненных полимеров при наполнении она может возрастать в 2 - 3 раза, что имеет большое практическое значение.

С изменением размера частиц изменяется объемная доля, при которой наблюдается максимум поверхностной энергии разрушения. Так например, не наполненная эпоксидная смола имеет поверхностную энергию разрушения, равную 90 Дж/м<sup>2</sup>, а введение частиц наполнителя с развитой поверхностью может повысить максимальные значения поверхностной энергии разрушения в диапазоне от 140 до 270 Дж/м<sup>2</sup>.

Эффективность влияния модификации связующего на свойства углепластика на его основе можно объяснить с позиции масштабного эффекта прочности.

Наноматериалы и нанотехнологии с использованием углеродных детонационных структур вызывают практический интерес у специалистов и ученых. Применение их в качестве активных модификаторов экономически оправданно и эффективно, так как позволяет достичь технически значимого эффекта при использовании малых количеств углеродных наночастиц (0,01-1 %). Модифицирующая способность углеродных наноматериалов объясняется тем, что они обладают большим энергетическим потенциалом (порядка 30 кДж/г), а также огромной удельной поверхностью (до 600 м<sup>2</sup>) - В качестве фундаментального критерия, отличающего наночастицы от частиц более крупного размера, принято соотношение количества атомов, находящихся в поверхностном слое, к общему количеству атомов, составляющих эту частицу. Действительно, в частицах размером менее 0,7—0,8 нм, содержащих не более 12 атомов, все атомы находятся на поверхности частицы. Так как не все валентные возможности поверхностных атомов реализуются, они приобретают избыточную энергию, величина которой превышает  $370 \cdot 10^7$  Дж/см<sup>2</sup>. Отсюда необычные свойства наноструктур, их самодостаточность и высокая активность. В ходе исследования полимерных композиционных материалов (ПКМ), содержащих углеродные наночастицы, замечена их склонность к "залечиванию" дефектных зон в структуре полимерной матрицы, улучшению ее морфологии и структуры границы раздела фаз.

### Особенности технологии совмещения углеродных наночастиц с полимерным связующим

В силу высокой активности поверхности наноразмерных углеродных частиц они обладают большой склонностью к агрегированию, что затрудняет их однородное распределение в полимере. Это связано с тем, что порошкообразные углеродные наночастицы относятся к агломерированным наполнителям с эффектами структурности и диспергирующего смешения, приводящим как к статистическому образованию агломератов, так к статистически случайному их разделению. Это обуславливает определенную фракционность: распределение агломератов частиц по различным диаметрам, размеры которых зависят от исходного сырья и особенностей технологического процесса получения. Взаимное сцепление частиц в дисперсных системах обусловлено силами различной природы. Этот процесс агрегации отражается на макроскопических свойствах композитов. Таким образом, важным моментом, влияющим на эффективность модификации, является технология совмещения наноразмерных углеродных частиц с полимерной матрицей, позволяющая снизить степень агрегации частиц и добиться однородного распределения их в объеме полимерного материала. На рисунке 2 представлены факторы, влияющие на эффективность модификации полимеров углеродными наночастицами.

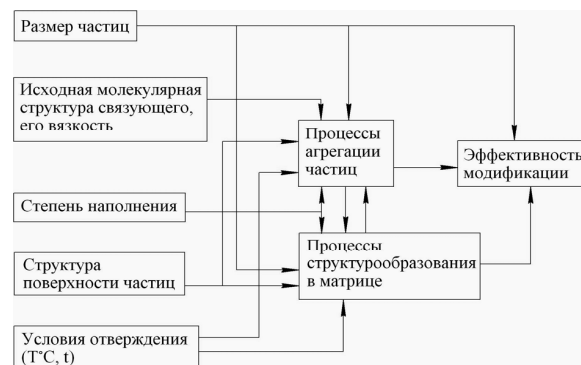
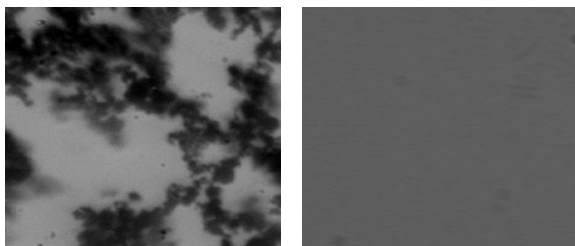


Рисунок 2 - Факторы, влияющие на эффективность модификации термореактивных композиций углеродными наночастицами

Микроскопические исследования срезов по высоте образцов показали, что даже после отбора верхних слоев полимера распределение частиц по глубине образца неоднородно. Следовательно, необходимо дополнительное воздействие, для обеспечения хорошего диспергирования наполнителя. С целью повышения качества смеси, исследовалась эффективность применения механоактивации с предварительной стадией сушки порошка и ультразвуковой обработки наполненного связующего. Это обусловлено тем, что ультразвук хорошо разбивает агрегаты, образовавшиеся в процессе со-

вмещения компонентов связующего, но практически бесполезен в борьбе с агрегатами, содержащимися в исходном порошке.

Важную роль на качество смешения оказывает и среда, в которую вводится наполнитель. Выбор компонента, в который следует добавлять наночастицы, имеет определенное значение. Если рассматривать эпоксидную композицию состава ЭД-22 + изо-МТГФА, то можно составить следующий ряд, в котором вязкость возрастает: изо-МТГФА → композиция → ЭД-22. То есть в данном случае отвердитель обладает наименьшей вязкостью и, следовательно, в такой среде препятствия для дисагрегации и равномерного распределения частиц должны быть минимальны. Кроме того, крупные агрегаты (100 нм и более) углеродных наночастиц (УНЧ) в среде с невысокой вязкостью склонны к быстрому осаждению, что можно использовать для их естественного отсева. Следовательно, внесение частиц в отвердитель (а не в смолу или готовую композицию) представляется наиболее выгодным для достижения равномерного распределения УНЧ, в оптическом микроскопе частиц не наблюдается, качественно присутствие наночастиц можно определить только по рассеянию света (рисунок 3,4).



а б

Рисунок 3 - Результаты микроскопических исследований структуры композиций при различных вариантах введения: а – до обработки; б – после обработки ( $\times 100$ ). (Фотография любезно предоставлена Шестаковым Н.П. и Иваненко А. А., Институт физики им. Л.В. Киренского, г. Красноярск)

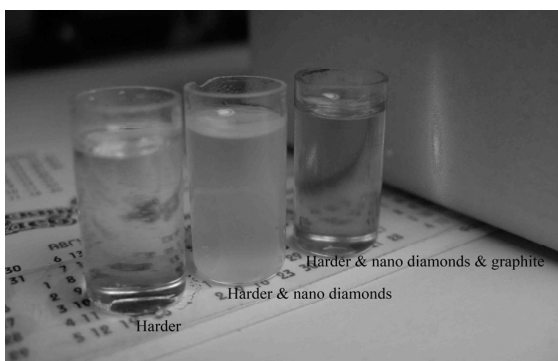


Рисунок 4 - Идентификация присутствия углеродных наночастиц в отвердителе. (Фотография предоставлена Шестаковым Н.П. и Иваненко А.А., Институт физики им. Л.В. Киренского, г. Красноярск)

Введение УНЧ в полимерную композицию приводит к изменению кинетики процесса отверждения (по сравнению с не модифицированной композицией), что в свою очередь приводит к необходимости увеличения времени выдержки на характерных температурных ступенях. Температурно-временной режим отверждения должен выбираться непосредственно для каждой конкретной композиции «связующее – УНЧ».

### Оценка эффективности модификации углепластиков углеродными наночастицами

Для модификации полимерной матрицы (на основе эпоксидиановой смолы ЭД-22) использовалось два вида углеродных нанопорошков синтезированных взрывным методом: ультрадисперсные порошки алмаза и алмазо-графита (УДП-А, УДП-АГ). Порошки наноалмазов характеризуются развитой удельной поверхностью  $\sim 280 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер областей когерентного рассеяния (ОКР)  $\sim 4 \pm 0.5 \text{ нм}$ , размер конгломератов – 40-60 нм. Пикнометрическая плотность порошков  $3.0 \pm 0.1 \text{ г}/\text{см}^3$  [6, 7]. Массовая доля порошков  $\varphi_m$  варьировалась от 0 до 1 %.

На основе модифицированного связующего были изготовлены образцы углепластиков по препреговой технологии. Результаты сравнительных испытаний образцов модифицированного связующего и углепластиков на его основе представлены в таблицах 1 и 2. Таким образом, получены доказательства, что модификация эпоксидного связующего углеродными наночастицами позволяет транслировать свойства модифицированной матрицы на свойства углепластика на его основе, повышать реализацию прочности углеродных волокон в КМ [6-9]. Анализ и сопоставление теоретических и экспериментальных данных показал, что все типы исследуемых наночастиц эффективно влияют на трещиностойкость эпоксидной матрицы. Но при этом, в зависимости от дисперсности частиц, основными являются различные структурные механизмы. Для более крупных частиц основным является механизм задержки фронта трещины прилегающими к агрегатам (рисунок 5,а) структурированными областями полимера. Для более мелких – преобладает механизм сопротивления образованию трещин за счет снижения дефектности и неоднородности эпоксидной матрицы (рисунок 5,б).

Как видно из представленных данных наблюдается повышение вышеперечисленных характеристик как в самом связующем, так и в углепластике. Наблюдается лишь одно несоответствие. Прочность на растяжение модифицированного связующего ниже прочности не модифицированного. Подобное несоответствие объясняется более высокими упругими и диссипативными характеристиками матрицы, содержащей углеродные наночастицы, что позволяет эффективней реализовывать прочность волокна. Кроме того, хотя предел прочности на растяжение модифицированной матрицы ниже, чем у чистого связующего, в интервале удлинений (до 1,5 %), при которых происходили разрушения



исследуемых углепластиков, прочность матрицы, содержащей частицы, повышается за счет увеличе-

ния модуля упругости.

Таблица 1 - Результаты испытаний образцов модифицированного углеродными наночастицами эпоксидного связующего

Состав композиции	Связующее без модификатора	связующее + УДП-А*	связующее + УДП-АГ**
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	11,0±0,6	15,0±1,2	14,0±1,1
Предел прочности на растяжение, МПа	100±7	80±5	70±4
Предел прочности на изгиб, МПа	75±2	85±4	85±4
Предел текучести на сжатие, МПа	100±4	122±4	168±6

\*,\*\* приведены максимальные результаты, полученные по композициям с содержанием углеродных наночастиц от 0,01 до 2 массовых %

Таблица 2 - Результаты испытаний образцов углепластика на основе модифицированного углеродными наночастицами эпоксидного связующего

Образец	Предел прочности при межслоевом сдвиге, $\tau_{xz}$ , МПа	Ударная вязкость $a_n$ , кДж/м <sup>2</sup>	Предел прочности при растяжении в направлении 0° $\sigma^{+0}$ , МПа
УП стандарт	80 ± 7	49 ± 5	800 ± 40
УП + УДП-А	123 ± 8	57 ± 7	1644 ± 85
УП + УДП-АГ	127 ± 9	83 ± 10	1364 ± 70

доставлены Dr. Djar Oquab CIRIMAT, Toulouse, France)

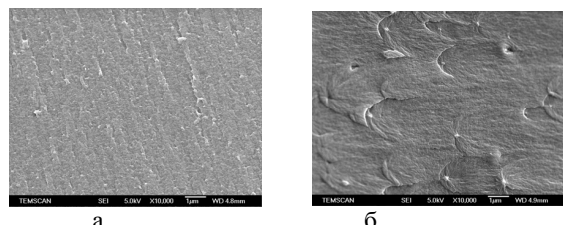


Рисунок 5 - РЭМ изображение поверхности разрушения отвержденного эпоксидного связующего, модифицированного наночастицами: где а - алмаз; б – алмазографит. (Фотографии любезно пре-

Для оценки структурных изменений образцы углепластика были подвержены динамическим механическим испытаниям на приборе ДМА -242С. На частоте 1 Гц были получены семейства зависимостей тангенса угла механических потерь ( $\tan \delta$ ) и динамического модуля упругости ( $E'$ ) от температуры [8,9]. Характер изменения величин представлен на рисунке 6.

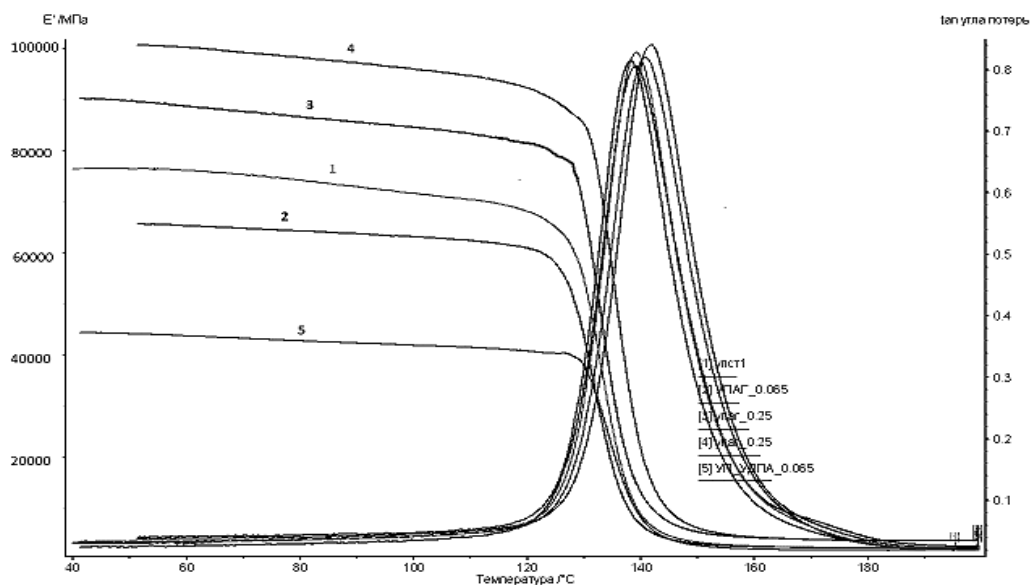


Рисунок 6 - Изменение тангенса угла механических потерь и динамического модуля сдвига от температуры для: 1 – углепластик стандарт; 2- УП+УДП-АГ (0,065 масс. %); 3 – УП+УДП-АГ (0,25 масс. %); 4- УП+УДП-АГ (0,25 масс. %) с интенсификацией диспергирования; 5- УП+УДП-А (0,065 масс. %)

По всем исследуемым составам наблюдается смещение в сторону не значительного увеличения (на 5-10 °С) температуры стеклования и существенные изменения, как в сторону увеличения, так и уменьшения динамического модуля упругости. Данные изменения связаны с изменением топологической структуры сетки, молекулярной подвижности в слоях полимера (толщина которых в межволоконном пространстве составляет 6-9 мкм), заживлением дефектов сетки.

Таким образом, можно сделать вывод об эффективности модификации полимерных связующих и углепластиков на их основе. Сочетание в композите непрерывного углеродного волокнистого наполнителя и углеродных наночастиц, структурные изменения происходящие под их влиянием приводят к созданию нового класса композиционных материалов - углепластиков комбинированного наполнения. Основная материаловедческая задача заключается в выборе углеродных частиц регулярной структуры, не регулярной структуры (частицы детонационного синтеза), определения оптимальной степени наполнения (при которой происходит комплексное улучшение свойств). В технологическом плане задача сводится к оптимизации технологии диспергирования углеродных наночастиц и совмещения компонентов материала (совместное или раздельное нанесение компонентов).

Авторы признательны:

Dr. Djar Oquab (CIRIMAT, Toulouse, France) за электронномикроскопические исследования;

Е.Н. Федоровой, Иваненко А. А., Шестакову Н.П., Редькину В.Е. за участие в проведении совместных исследований; INTAS Ref. № 04-80-6791, за финансовую поддержку исследований.

#### Литература

1. Мошев В.В., Свистков А.Л., Гаришин О.К. и др. Структурные механизмы формирования механических свойств зернистых полимерных композитов. – Екатеринбург: УрО РАН, 1997. – 508 с.
2. Chiganova G.A., Chiganov A.S. Structure and properties of ultrafine diamond powder produced by detonation synthesis // Inorganic Materials, vol. 35, No. 5, (1999), pp. 480–484.
3. Хвостов С.А., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Исследование возможности применения наночастиц различной природы для модификации углепластиков на основе эпоксидных связующих. Тезисы докладов 2-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы полимерных материалов» (часть 1): Изд-во С.-П., СПбГТУ, 2006.
4. Ананьева Е.С., Федорова Е.Н., Маркин В.Б., Редькин В.Е., Шестаков Н.П., Иваненко А.А. Анализ механического поведения и микроструктуры эпоксидного связующего, упрочненного наночастицами // Труды всероссийской н-т конференции с международным участием 28-29 сентября 2006 г. Красноярск.- Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006.- С. 343 – 347.
5. Ананьева Е.С., Маркин В.Б., Федорова Е.Н., Окаб Д. Дефектность и особенность разрушения полимерного материала модифицированного

ультрадисперсными углеродными частицами/ *Фундаментальные проблемы материаловедения*, №4, 2009. Изд-во АлтГТУ, Барнаул.- с. 52-57.

6. Хвостов С.А., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Влияние ультрадисперсного наполнителя на физико-механические характеристики полимерных матриц эпоксидной группы // *Сборник трудов XII Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии»*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. Т.1. – с. 503 – 506.

7. Хвостов С.А., Ананьева Е.С., Маркин В.Б. Перспективы применения ультрадисперсных частиц для модификации термореактивных полимеров // *Труды VI Всероссийской школы-семинара «Новые материалы. Создание, структура, свойства – 2006»*. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – С. 204 – 209.

8. Ананьева Е.С. Модификация углепластиков на основе эпоксидных связующих углеродными наночастицами нерегулярной структуры // *Труды открытой школы-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы»*, г. Уфа, республика Башкортостан, Россия, 11-15 октября 2010. - С 43.

9. Ананьева Е.С., Иваненко А.А., Редькин В.Е. Применение метода ДМА для оценки структурных изменений в полимерных материалах, наполненных ультрадисперсными частицами // *Физикохимия ультрадисперсных (НАНО-) систем. Материалы VII Всероссийской конференции*. М.: МИФИ. - 2008.- С. 251-251.

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРШКОВ

Ф.К. Горбунов, В.А. Полубояров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
e-mail: sanych@solid.nsc.ru

Полиуретановые эластомеры являются весьма универсальным материалом, в связи с чем, широко используются во всех без исключения отраслях современной промышленности [1]. Благодаря исключительным прочностным свойствам полиуретаны применяются везде, где от материала требуется стойкость к истиранию, повышенная прочность и эластичность, высокое сопротивление к раздиру, сочетание пластичности с твердостью. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры горячего отверждения благодаря тому, что они являются более легкими, по сравнению с полиуретанами холодного отверждения. Их легко обрабатывать, и они могут быть использованы для изготовления изделий не только малых и средних размеров, но и крупногабаритных (массивные шины для внутривозовского транспорта, детали флотационных установок, гидроразрывов и трубопроводов) [2]. Однако применение полиуретанов горячего расплава ограничено вследствие более низкой механической прочности [3]. Поэтому повышение данного показателя полиуретанов является весьма актуальной задачей, которая осуществляется за счет его модификации.

Существуют несколько способов модификации полиуретанов. Модификация может быть физической и осуществляется путем наполнения полимерного материала различного рода продуктами без образования химических связей, либо химической. Во втором случае присутствуют химические связи между полимерной матрицей и соединением модификатора [4]. В свою очередь химическая модификация имеет свои недостатки: она не всегда может быть осуществлена на заданной стадии получения и переработки полимеров, помимо этого химическая модификация может привести к получению такого конечного продукта, который не удовлетворяет поставленным экологическим требованиям применения. И зачастую данная модификация полимеров является дорогостоящей.

В настоящей работе предложен иной способ модификации полиуретанов горячего расплава, а именно физический, путем введения нанодисперсных керамических частиц корунда в состав полимера на стадии его синтеза. Применение данного вида наполнителя актуально тем, что он является химически инертным и экологически безопасным. А также нанодисперсный корунд – это доступный и дешевый материал, применение которого дает возможность варьирования свойств полиуретанового материала в широких пределах и тем самым получения полимера с комплексом заданных свойств.

## I. Экспериментальная часть

Композиционные материалы получали на основе форполимера уретанового SKU ПФЛ-74 и отвердителя уретановых преполимеров МОСА (4,4'- метилена-бис (ортохлоранилин)) путем отверждения в литьевой форме (рисунок 1) по следующей методике: в форполимер, предварительно нагретый до 60°С, добавляют керамический наполнитель и перемешивают механической мешалкой до однородной массы. Далее в полученную смесь приливают отвердитель, также предварительно нагретый до 110°С (температура плавления отвердителя), и снова перемешивают до однородной массы с последующей дегазацией. После дегазирования смесь помещают в литьевую форму, где происходит непосредственный синтез литьевого полиуретана. Реакцию полимеризации проводят в термошкафу при 100°С [5].

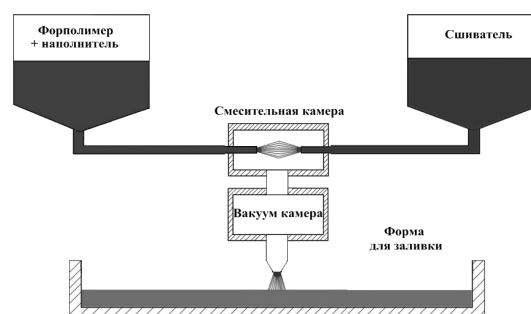


Рисунок 1 - Технологическая схема синтеза литьевого полиуретана горячего отверждения

Для исследования влияния нанодисперсного корунда (средний размер частиц  $d = (41 \pm 1)$  нм) на свойства литьевых полиуретанов горячего отверждения были получены образцы с различным содержанием (0,0001...1 масс.%) в них наполнителя, введенного на стадии получения рабочего расплава.

Для исследования влияния неполярного растворителя гексана на свойства литьевых полиуретанов горячего отверждения были получены образцы с различным содержанием (1, 5, 10 масс.%) в них растворителя, введенного на стадии получения рабочего расплава.

Были исследованы физико-механические показатели полученных образцов, а именно: плотность, прочность на разрыв, удлинение при разрыве, остаточная деформация при удлинении, твердость по Shore A.

Для определения плотности образцов литьевых полиуретанов был использован метод гидростатического взвешивания. Для проведения испытания применялись лабораторные весы ВЛР-200 по ГОСТ

24104-88 2-го класса точности с приспособлением для гидростатического взвешивания [6].

Измерения прочностных характеристик проводили на разрывной машине РТ-250М-2 [7] по методике [8].

Так же был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) и спектроскопия комбинационного рассеивания (КР) исходных и модифицированных образцов литьевых полиуретанов.

Методом оптической микроскопии были исследованы изменения, происходящие в структуре образцов при их модификации.

Твердость по Шору А определяли на приборе 2033 ТИР [9] по методике [10].

## II. Результаты и их обсуждения

В ходе выполнения работы были получены образцы исходного и модифицированного керамическими частицами литьевого полиуретана. Их свойства представлены в таблице.

Таблица - Свойства композиционных материалов с различной степенью наполнения нанодисперсным корундом

Содержание наполнителя, масс. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, Шор А	Удлинение при разрыве, %	Остаточное удлинение при разрыве, %	Предел прочности при разрыве, МПа
0	1,10	90±1	285±4	4,9±0,1	11,0±0,2
0,0001	1,10	87±1	189±3	1,9±0,1	10,0±0,2
0,001	1,11	87±1	302±4	21,1±0,3	*
0,01	1,10	90±1	270±4	4,8±0,1	10,7±0,2
0,1	1,11	90±1	241±4	5,3±0,1	10,4±0,2
1	1,11	87±1	255±4	4,6±0,1	10,6±0,2

\* – разорвать образец на машине РТ-250М-2 не удалось, так как произошло удлинение образца до максимального рабочего хода разрывной машины.

В процессе проведения экспериментальных исследований было установлено, что при введении нанодисперсного керамического наполнителя в структуру литьевого полиуретана происходит изменение его физико-механических свойств.

Введение керамического наполнителя в количестве 0,001 % приводит к улучшению прочностных характеристик модифицированного литьевого полиуретана: происходит увеличение плотности, удлинения при разрыве на 8 %, предел прочности данного образца на испытательной машине РТ-250М-2 определить не удалось в связи с нехваткой рабочего хода оборудования. Полученный результат связан с тем, что происходит гомогенное распределение керамического наполнителя в объеме образца, выступающих в качестве центров (зародышей) полимеризации полимера. Такое распределение ведет к увеличению однородности структуры (рисунок 2), соответственно, и усилению межмолекулярного взаимодействия между макромолекулами полимера.

При добавлении отвердителя в форполимер происходит их химическое взаимодействие, и образование так называемых сшивок между молекулами полимера (рисунок 3). Однако вследствие того, что используемые реагенты плохо смачиваются друг с другом возможно образования их ассоциатов. Введение керамического наполнителя в форполимер, предварительно нагретый до 60° С, и перемешивание механической мешалкой до однородной массы приводит к ослаблению межмолекулярных связей между молекулами форполимера и уменьшению размеров ассоциатов форполимера. Без наполнителя не происходит ослабления связей между макромолекулами мономеров и по этому удельная поверхность их взаимодействия с отвердителем мала и полной степени протекания реакции невозможно достигнуть, т.е. невозможно достигнуть максимального процента сшивки полимера. В результате полученная система (полиуретан) обладает неоднородной структурой (рисунок 2, а), вследствие присутствия непрореагировавшего мономера.

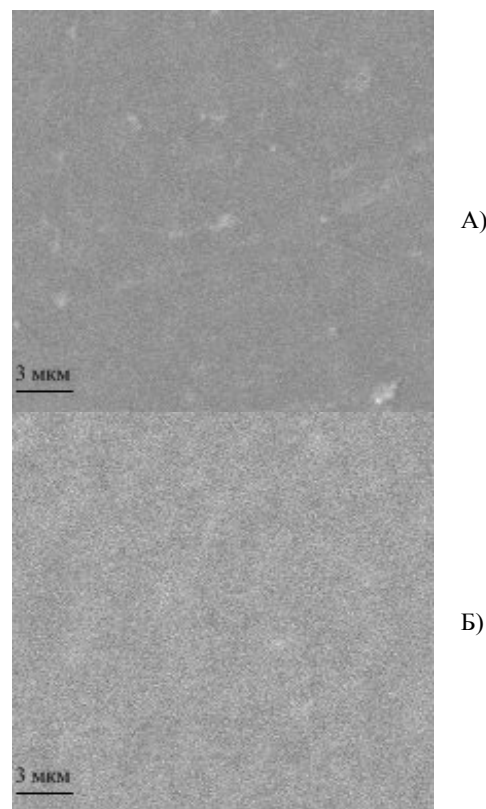


Рисунок 2 - Электронно-микроскопическое изображение образцов: а – исходного и б – модифицированного 0,001 масс. % нанодисперсным корундом образцов литьевых полиуретанов

Введение керамического модификатора приводит к тому, что при механическом перемешивании, твердые частицы наполнителя разрушают образовавшиеся ассоциаты, тем самым увеличивая удельную поверхность взаимодействия форполимера с отвердителем и число сшивок. Структура такого полимера получается более однородной (рисунок 2, б).

Влияние керамического наполнителя на структуру полимера хорошо демонстрирует дифференциальный термический анализ образцов (рисунок 4). При разложении исходного полиуретана (рисунок 4, кривая 1) наблюдается эндотермический эффект, связанный с испарением низкомолекулярных непрореагировавших реагентов, что доказывает их наличие в образце и отсутствие однородности структуры. При терморазложении модифицированного полиуретана (рисунок 4, кривая 2) наблюдается экзотермический эффект, связанный с разрушением лишь однородного по составу и структуре полимера.

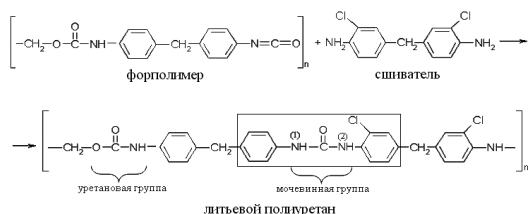


Рисунок 3- Технологическая схема синтеза литьевого полиуретана горячего отверждения

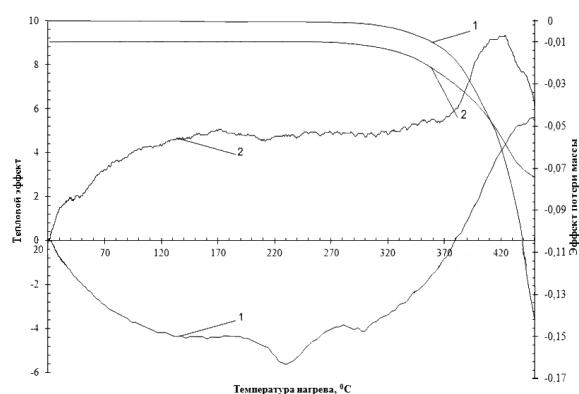


Рисунок 4 - Кривые ДТА разложения: 1 – исходного и 2 – модифицированного 0,001 масс.% нанодисперсным корундом образцов литьевых полиуретанов

Влияние керамического наполнителя на структуру полимера литьевого полиуретана также демонстрируют спектры КР (рисунок 5). На спектре КР образца, наполненного 0,001 % корундом (рисунок 5, кривая 2) происходит увеличение интенсивности пиков, отвечающих колебаниям связей C=O (1680 см<sup>-1</sup>), N-H (1450 см<sup>-1</sup>), C-N (1250 см<sup>-1</sup>), входящих в состав мочевинной (N-C(O)-N-H), уретановой групп (N-C(O)-O), и C-H-группы (2920 см<sup>-1</sup>) бензольного кольца. Данный эффект связан с тем, что введение керамического наполнителя в литьевой полиуретан приводит к изменению конформации макромолекул полимера. Как видно из рисунка 3 в структуру изучаемого полиуретана входят бензольные кольца, уретановые, мочевинные группы и другие элементы. Рассмотрим более подробно электронную конфигурацию фрагмента полиуретана, состоящую из бензольного кольца и мочевинной группы (на рисунке 3 выделен рамкой). Электронная конфигурация указанного фрагмента представлена на рисунке 6.

В бензольном кольце, где атомы углерода находятся в sp<sup>2</sup>-гибридизации, шесть p-орбиталей взаим-

но перекрываются, в результате появляется единая замкнутая π-электронная оболочка, стабильная система.

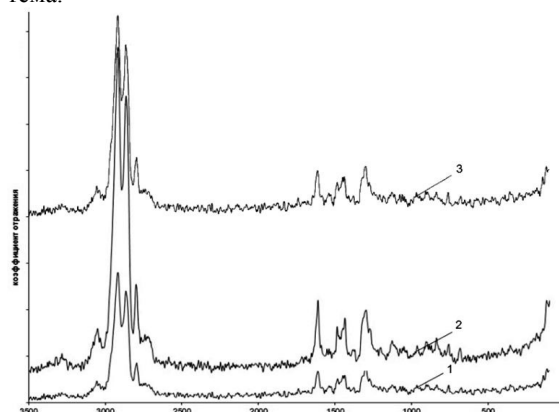


Рисунок 5 - Кривые КР анализа: 1 – исходного, 2 и 3 – модифицированного 0,001 и 1 масс.% соответственно нанодисперсным корундом образцов литьевых полиуретанов

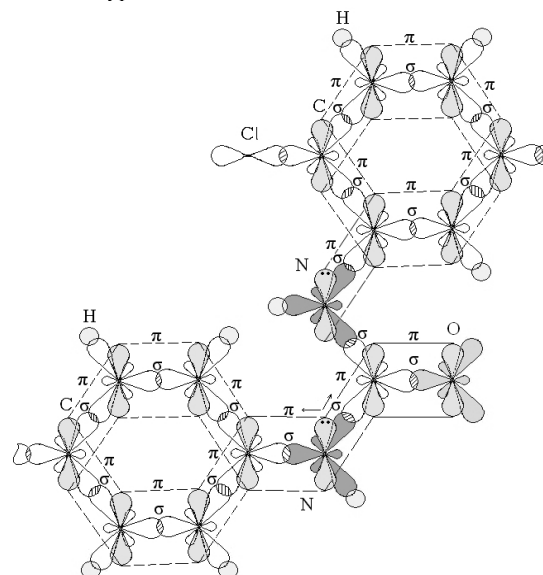


Рисунок 6- Электронная схема образования системы π-связей в структуре композиционных материалов

В мочевинной группе присутствуют атомы азота, которые имеют по неподеленной паре электронов. Атом углерода образует с атомом кислорода двойные связи (σ- и π-связь), а с атомом азота (1, 2) одинарные связи (σ-связь). Неподеленная электронная пара электронов азота (1) располагается на p-орбитали и как только эта орбиталь будет находиться в одной плоскости с другой p-орбиталью, например, близлежащего атома углерода из мочевинной группы или атома углерода из бензольного кольца, тогда будет образовываться новая π-связь. Аналогично π-связь образует атом азота (2) либо с атомом углерода из мочевинной группы, либо с атомом углерода близлежащего бензольного кольца.

Так же π-связи могут образовываться между атомами уретановой группой и атомами бензольного кольца.

Поскольку атомы азота за счет своей неподеленной пары могут образовывать делокализованные связи, то за счет этого может образовываться достаточно протяженная система  $\pi$ -связей, следовательно, поляризуемость такой системы значительно увеличивается и, соответственно, увеличится интенсивность пиков КР этих связей [11, 12, 13].

Бензольное кольцо и мочевиная (уретановая) группа – это две «независимые» части одной молекулы, которые могут вращаться относительно друг друга по связи C-N. В исходном полиуретане в ходе синтеза макромолекулы в пространстве могут располагаться как угодно, и плоскости р-орбиталей, например, бензольного кольца и мочевиной группы могут не совпадать. Это приводит к тому, что макромолекулы полимера могут хаотично закручиваться друг относительно друга, образуя ассоциаты. Но при введении наполнителя, наночастицы корунда, обладающие колоссальной удельной поверхностью, стягивают на себя макромолекулы полимера, что уменьшает их межмолекулярное взаимодействие между собой. Поэтому та энергия, которая шла на образование межмолекулярных связей компенсируется изменением внутренней энергии макромолекулы, а именно, изменением конформации. Как известно изменение конформации идет с уменьшением энергии [11] и заключается в образовании  $\pi$ -комплекса между  $\pi$ -системой молекулы бензола, неподеленной парой атома азота и  $\pi$ -связью в группе C=O при которой плоскости р-орбиталей совпадают. Это приводит к увеличению интенсивностей пиков КР соответствующих связей [11, 12, 13].

Поэтому, увеличение интенсивности пиков КР при введении определенного количества наполнителя доказывает уменьшение межмолекулярных связей между молекулами форполимера, что приводит к более полной реакции с отвердителем.

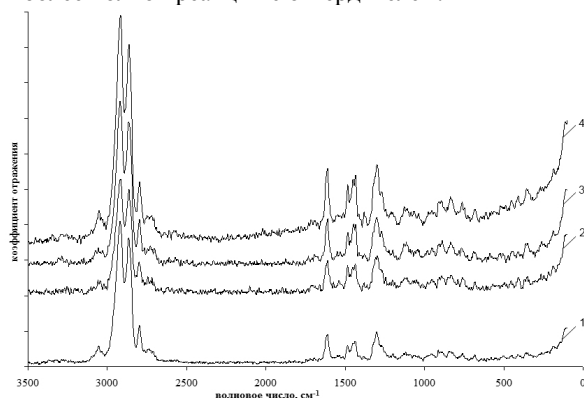


Рисунок 7- Кривые КР анализа: 1 – исходного, 2, 3 и 4 – модифицированного 1, 5 и 10 масс.% соответственно гексаном образцов литьевых полиуретанов

Влияние керамического неполярного растворителя на структуру полимера литьевого полиуретана демонстрируют спектры КР (рисунок 7). На спектре КР видно, что при увеличении вводимого гексана в структуру полиуретана происходит увеличение интенсивности пиков, отвечающих колебаниям связей C=O (1680 см<sup>-1</sup>), N-H (1450 см<sup>-1</sup>), C-N (1250 см<sup>-1</sup>), входящих в состав мочевиной (N-C(O)-N-H), уретановой групп (N-C(O)-O), и C-N-группы (2920 см<sup>-1</sup>) бензольного кольца. Данный эффект связан с тем, что введение неполярного растворителя в литьевой полиуретан приводит к снижению межмолекулярного взаимодействия и тем самым к изменению конформации макромолекул полимера. Следовательно введение гексана так же способствует разрушению ассоциатов макромолекул и образованию более однородной структуры полиуретановых композитов, как и введение нанодисперсных частиц корунда.

### III. Выводы

1. Выявлено, что нанодисперсные керамические частицы корунда, со средним размером частиц (41 ± 1) нм введенные в полиуретан горячего отверждения в количестве 0,001% приводят к улучшению его физико-механических показателей (увеличение плотности, удлинения при разрыве и др.) за счет более полного взаимодействия исходных компонентов и образования более однородной структуры.

2. Показано, что керамический наполнитель способствует делокализации связей в полиуретановой системе и образованию достаточно протяженной системы  $\pi$ -связей с высокой поляризуемостью.

3. Установлено, что введение неполярного растворителя гексана в полиуретан горячего отверждения приводит к делокализации связей в полиуретановой системе и образованию более однородной структуры.

### Литература

1. Бюист Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
2. Кольцов Н.И., Ефимов В.А. // Полиуретановые технологии. – 2005. – №2. – М.: Полипринт. – С. 9.
3. Плате П. // Полиуретановые технологии. –М.: Полипринт. – 2008. – №1 (14). – С. 37.
4. Омельченко Т. В., Кадурина К. Н. Модифицированные полиуретаны. – М.: Химия, 1983. – 204 с.
5. Рекомендация по переработке уретановых форполимеров в аппаратах периодического действия.
6. ГОСТ 15139-69, Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).
7. Паспорт Г62.773.072 ПС. Машина для испытания текстильных материалов РТ-250М-2. – Иваново: УУЗ Минэнерго СССР. 1986. – 47с.
8. ГОСТ 13525.1-79, Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении.
9. Паспорт Г62.773.080 ПС. Прибор переносной для измерения твердости резины по Шору А 2033 ТИР. – Иваново: ОАО «Точприбор». 2008. – 22с.
10. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.
11. В.А. Полубояров, О.В. Андрюшкова, И.А. Паули, А.А. Жданок // Сборник «Химический дизайн. Метахимия и нанотехнология дизайна в науке». – Новосибирск: Издательство Chem.Lab.NCD., 2009. – С. 63-88.
12. Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. – М.: Наука, 1969. – 300 с.
13. Суровцев И. В. Комбинационное рассеяние света. Лабораторная работа № 14. www.phys.nsu.ru.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ Ag, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>

Е.В. Фесик<sup>1</sup>, А.М. Нестеров<sup>2</sup>, И.С. Персиц<sup>3</sup>, В.С. Павельев<sup>1</sup>, Г.Д. Мальчиков<sup>4</sup>

- <sup>1</sup>Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)  
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34, e-mail: [1707-fesik@mail.ru](mailto:1707-fesik@mail.ru)
- <sup>2</sup>Самарский государственный медицинский университет, 443089, г. Самара, ул. Чапаевская, 89.
- <sup>3</sup>Государственное научное учреждение  
Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации  
сельского хозяйства (ГНУ ВИЭСХ Россельхозакадемии)  
109456, Москва, 1-й Вешняковский проезд, дом 2.
- <sup>4</sup>ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»  
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79, e-mail: [malchikow.chem@mail.ru](mailto:malchikow.chem@mail.ru)

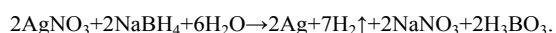
В последние десятилетия стремительно развиваются исследования по разработке новых полимерных композиционных материалов, содержащих наноразмерные частицы (НРЧ) металлов или их оксидов, а также наноструктурированных гибридных органо-неорганических композитов. Актуальность проблемы синтеза таких композитов в значительной мере связана с перспективой создания на их основе разнообразных новых материалов и устройств, в частности медицинского и оптического назначения, миниатюрных переключателей, сенсоров, модуляторов, высокоскоростных оптических приборов. В отличие от материалов, содержащих НРЧ в неорганических носителях, нанокompозиты на основе органических полимеров обладают формуемостью, обеспечивающей легкость изготовления деталей заданной формы.

Синтез и изучение металлических наночастиц, стабилизированных в полимерных матрицах, представляют сегодня перспективное направление в химической науке, открывающие новые возможности их практического применения [1]. Основной проблемой при получении полимерных композиционных материалов, модифицированных добавками НРЧ металлов и оксидов, являются трудности введения и равномерного распределения наночастиц металлов и оксидов в достаточных количествах по объему матричного компонента. Этим, в свою очередь, во многом определяются свойства получаемого материала.

Цель настоящей работы заключается в разработке методов получения НРЧ серебра, оксидов титана(IV), оксидов циркония (IV) и введение последних в полимерные материалы для усовершенствования материала базисов съемных зубных протезов посредством модификации его серебром и в клеящую пленку, для солнечных фотоэлектрических модулей с целью повышения их энергетической эффективности.

### **I. Усовершенствование материала базисов съемных зубных протезов посредством модификации его серебром**

Золь серебра готовили по методике [2], используя нитрат серебра, этиловый спирт, в качестве восстановителя - боргидрид натрия, окисляющегося в результате реакции до бората:



В полимер пластмассы «Фторакс» (изготовитель ОАО «Стома», Россия ГОСТ Р 50444-92, ГОСТ Р ИСО 10993-99) при комнатной температуре вливали охлажденный этиловый спирт до получения массы сметанообразной консистенции, в которую вводили свежеприготовленный золь в расчетных количествах и перемешивали при помощи ультразвукового воздействия с рабочей частотой 18 кГц в течение 1 минуты. Равномерно увлажненную, модифицирующим спиртовым раствором массу оставляли при комнатной температуре до полного испарения спирта, при этом на поверхности полимера равномерно фиксируется (осаждается) НРЧ серебра. Пластмассовое тесто готовили, смешивая модифицированный акриловый полимер с мономером. Из полученного пластмассового теста методом высокотемпературной полимеризации получали образцы — диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм для визуальной оценки цвета полимера. Предложенным способом были получены образцы с содержанием наночастиц серебра 0.001, 0.002, 0.02, 0.06 мас.%. В качестве контроля готовили диски из акриловой пластмассы «Фторакс».

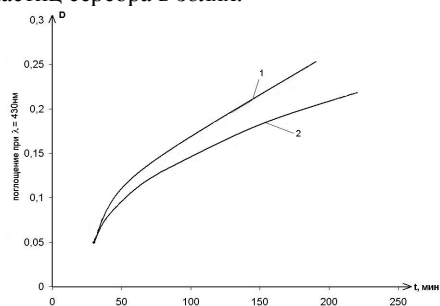
Метод визуального наблюдения за системой может дать предварительные и общие закономерности относительной устойчивости исследуемой дисперсии. Может быть зафиксировано изменения окраски системы и/или образования осадка в ней. Для наночастиц серебра, в зависимости от концентрации цвет систем может меняться от красного (желто-коричневого) до серого и даже черного. Визуальный метод наблюдения может сыграть определяющую роль при исследовании седиментационной устойчивости.

Оптические свойства коллоидных растворов серебра были исследованы методом УФ - и видимой спектрофотометрии на сканирующем спектрофотометре UV-2450PC производства фирмы Shimadzu. Данный метод позволяет изучить размеры наночастиц серебра. Оптические спектры зольей регистрировали в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 10 мм в диапазоне 300-1000 нм. Для съемки спектров растворов с твердой фазой отбирались аликвоты жидкой фазы.

В работе изучалось влияние присутствия по-



ливинилового спирта (ПВС) на процессы образования золей серебра. Это влияние проявляется в скорости образования золя и получения, более монодисперсных образцов. На рисунке 1 изображены кинетические кривые (в координатах поглощения при длине волны 430 нм – время) образования коллоидных частиц серебра в золях.

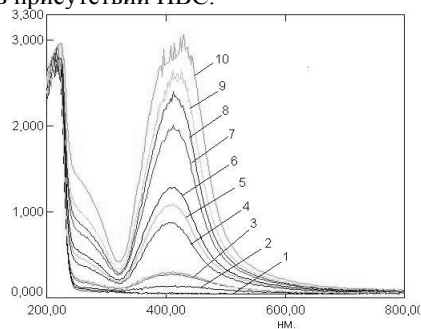


(1 – в присутствии ПВС, 2 – без ПВС)

Рисунок 1 - Кинетические кривые образования золей серебра концентрацией 0,002 М при 75°С

Видно, что скорость образования золей в присутствии ПВС выше, чем без добавления поверхностно-активного вещества. Отметим, что этот интересный факт требует отдельного экспериментального изучения, поскольку он несет информацию о механизме зародышеобразования коллоидных частиц.

На рисунке 2 приводятся изменения спектров поглощения при образовании золя серебра при более высокой концентрации 0,02 М и температуре 95°С в присутствии ПВС.



(1 - 2 мин, 2 - 5 минут, 3 - 10 мин, 4 - 13 мин, 5 - 16 мин, 6 - 20 мин, 7 - 23 мин, 8 - 28 мин, 9 - 32 мин, 10 - 45 мин)

Рисунок 2 – Изменение спектров поглощения во времени при образовании золя серебра концентрацией 0,02 М при температуре 95°С в присутствии ПВС.

Эти экспериментальные данные подтверждают вывод о положительном влиянии поливинилового спирта (ПВС) на образование монодисперсных золей, судя по четкой полосе при 430 нм. Этому же эффекту способствует увеличение температуры и концентрации. В спектрах на рисунке 2 - проявляется еще одна полоса поглощения при 270 нм. Наблюдаемые полосы поглощения 270 и 430 нм соответствуют размерам частиц 10 - 30 нм и 50 - 90 нм [3].

Морфологические характеристики образцов, распределение частиц по размерам, а также дополнительные сведения о фазовом составе образцов оп-

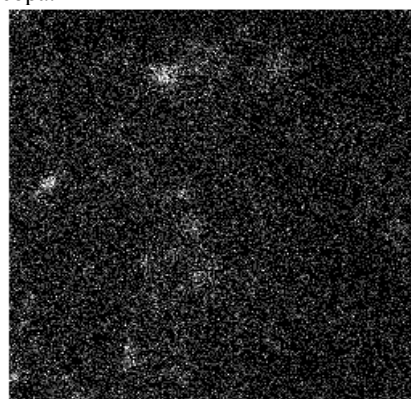
ределяли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе «Tescan Vega 3».

Визуальная оценка цвета полученных образцов показала следующее. Образцы базисного полимера с содержанием серебра 0.001, 0.002, 0.02 мас.% имели розовый оттенок, близкий к оттенку контрольного образца.

Полученный цвет полимера удовлетворял эстетическим требованиям, предъявляемым к материалу для базисов съемных зубных протезов. Однако при увеличении концентрации серебра (образец с содержанием серебра 0,06 мас.%) пластмасса приобретала коричневый оттенок. Базисный материал подобного оттенка не может использоваться по эстетическим соображениям. Таким образом, было установлено, что по эстетическим требованиям верхней предел содержания серебра в полимере для создания базисов зубных протезов ограничивается 0,02 мас.%.

Ультразвуковое воздействие способствует равномерному распределению частиц в материале образца и вызывает эффект диспергирования с образованием монодисперсных частиц серебра.

На рисунке 3 приведены изображения поверхности образцов полимера базисного материала для съемных зубных протезов с наночастицами серебра.



Ag La1 70мкм

Рисунок 3 - Изображение поверхности образца пластмассы базисного материала для съемных зубных протезов в характеристическом излучении серебра - 0,06% Ag

Светлые точки на изображениях, полученных в соответствующих характеристических линиях, отвечают атомам серебра на поверхности образцов и указывают на его равномерное распределение. Данное изображение позволяет косвенно судить о размерах частиц серебра, которые колеблются от 2 до 10 нм, более крупные светлые участки с размерами от 20 - до 60 нм соответствуют агломератам частиц серебра в образце.

Для изучения антибактериальной активности серебросодержащих образцов, использовали сравнительную оценку выживаемости микроорганизмов (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Candida albicans* ATCC 10231). В качестве

сравнения готовили диски из этой же пластмассы без добавления НРЧ серебра.

В чашках Петри высевали культуры вышеуказанных микроорганизмов, куда и помещали готовые образцы. Оценку эксперимента проводили на 1, 2, 3, 4, 5 сутки. Уже на вторые сутки отмечали снижение микробной популяции вокруг образцов содержащих серебро. У контрольных образцов из акриловой пластмассы гибели микробной популяции не наблюдалось и на 5 сутки включительно.

Таким образом, разработан антибактериальный материал для базисов зубных протезов на основе акриловых полимеров, отвечающий эстетическим требованиям [4, 5]. Указанный материал представляет собой акриловый полимер, содержащий в своем объеме равномерно распределенные НРЧ серебра в количестве 0,001-0,02 мас. %.

## II. Влияние клеящей пленки, модифицированной наночастицами (Ag, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) на функциональные характеристики кремниевых фотопреобразователей

При монтаже солнечных модулей соединение кремния и защитных слоев в единую монолитную систему термовакуумным способом используют клеящую пленку, изготовленную из сополимера ЭВА марки 11708-210 (11708-1250), которую в настоящей работе модифицировали наночастицами (Ag, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>).

Существенным недостатком большинства методов синтеза в водных средах является невозможность достижения высоких концентраций НРЧ серебра в конечных растворах (лишь < 10<sup>-4</sup> моль/л), что связано с их агрегативной неустойчивостью. В этом отношении представляет интерес подход, описанный в работе [6], который заключается в восстановлении концентрированных растворов нитрата серебра боргидридом натрия в присутствии синтетического неорганического материала лапонита. Механизм стабилизации состоит в адсорбции кластеров на поверхности лапонита, что делает невозможной их агрегацию. Таким способом удается получить золь с высоким содержанием серебра (7,35·10<sup>-2</sup> моль/л) со средним размером частиц 7 – 10 нм. В работе [2] сообщается о синтезе НЧ серебра, стабилизированных поливиниловым спиртом (ПВС), для чего проводилось восстановление AgNO<sub>3</sub> в водном растворе 1.2-кратным избытком NaBH<sub>4</sub> в присутствии ПВС. Золь серебра в настоящей работе готовили по методике [2].

Для получения наноматериалов на основе TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> используют золь и золь-гель, мицеллярные и обращено - мицеллярные, гидротермические и сольватотермические, электрохимические, ультразвуковые, микроволновые и другие методы.

В работе использовался оксид циркония, полученный прокаливанием карбоната циркония при 500 °С.

Гидротермальный синтез нанокристаллического диоксида титана проводили с использованием базового раствора, полученного осаждением из тетра-*n*-бутоксидом титана в изотермическом режиме при 200°С в течение 6, 15 часов при давлении насыщенного пара в герметичной тefлоновой ячейке

объемом 50 мл, помещенной в автоклав из нержавеющей стали по методикам описанным [7]. Степень заполнения автоклава составляла 75%. Выдержка в автоклаве позволяет значительно (на порядок) снизить размеры частиц диоксида титана.

В таблице 1 приведены 90 и 50% - ные распределения частиц по размерам в интервалах менее приведенных значений (в мкм). Результаты получены с помощью прибора “Mastersizer-2000” до и после УЗВ (5 мин, 18 кГц).

Таблица 1 - Размерные характеристики частиц образцов оксидов титана и циркония. Максимальные значения размеров частиц, мкм в исходной форме и после обработки УЗВ.

№	Образец	Размеры частиц, менее мкм исходной формы/после УЗВ	
		90%	50%
1	TiO <sub>2</sub> (рутил), марка РО-2	9,6/0,70	4,1/0,16
2	TiO <sub>2</sub> (анатаз), технический	125/1,6	27,5/0,18
3	TiO <sub>2</sub> , марка АК (г. Пермь) прокалка 400°С	18,5/16,1	10,7/9,9
		18,0/-	1
		17,7/-	0,8/-
4	TiO <sub>2</sub> (осаждение из нитрата титанила)	18,0/-	10,6/-
		50,7/6,1	20,2/3,4
5	TiO <sub>2</sub> (осаждение из тетра- <i>n</i> -бутоксидом титана) после выдержки в автоклаве (200°С, 6 час)	65,2/20,4	21,3/7,3
		16,0/0,2	6,9/0,1
6	TiO <sub>2</sub> (рутил), марка РО-2 в мономере (конц. 0,1%)	80,4/-	37,6/-
7	ZrO <sub>2</sub> (из карбоната прокален при 500°С)	49,5/38,5	22,4/19,9
8	ZrO <sub>2</sub> (из карбоната прокален при 500°С) в мономере (конц. 0,7%)	139,2/65,3	86,1/25,3

Сравнение размерных характеристик продажных реактивов позволяет сделать следующие выводы:

- наибольшей дисперсностью обладает образец № 1 (TiO<sub>2</sub> (рутил), марка РО-2);
  - ультразвуковое воздействие (УЗВ) оказывает значительный эффект по диспергированию на образцы №1 (рутил) и №2 (анатаз). Это, вероятно, связано с довольно слабыми связями в агломератах порошков диоксида титана.
  - порошок диоксида титана образец №3 (марки АК) прокаливали при разных температурах (400, 600°С). Эффект термообработки оказался незначительным.
- Сравнение порошков диоксида титана, полученных осаждением из нитрата титанила (образец №4) и из тетра-*n*-бутоксидом титана (образец №5) показало, что:

- полученные порошки обладают близкими размерами частиц;  
 - эффект УЗВ выше для образца №4, т.е. в этом случае продукты имеют более рыхлые агломераты, чем в образце №5;  
 - наблюдается значительный эффект гидротермальной обработки, получены очень мелкие частицы, менее 16 мкм (90%), после дополнительной обработки в УЗ - ванне получены образцы менее 200 нм (90%).

Таким образом, наиболее оптимальной является методика синтеза дисперсного оксида титана гидролизом алкоголята и последующей гидротермальной обработкой и УЗВ.

Для исследования функциональных свойств клеящей пленки с добавками наноразмерных частиц металлов и оксидов были изготовлены минимодули из кремниевых фотопреобразователей диаметром 100 мм с просветляющим покрытием из пятиоксида тантала и лужеными контактами.

Исследование электрических параметров образцов проводилось при помощи имитатора солнечного излучения с одиночной длинноимпульсной вспышкой PICOSOLAR с источником излучения, соответствующим классу А по спектральному составу и неоднородности интенсивности излучения по площади ( $\pm 2\%$ ). Замеры проводились в стандартных условиях (SRC) при энергетической освещенности 1000 Вт/м<sup>2</sup> и температуре 25<sup>0</sup>С. Исходные замеры (до начала испытаний) служили базой сравнения для определения степени деградации параметров в ходе испытаний.

Испытания фотоэлектрических модулей с клеящей пленкой, модифицированной НРЧ (Ag, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>), на стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения при температуре 60 °С и к воздействию знакопеременных температур (термоциклированию) проводили в интервале температур от минус 40 °С до плюс 90 °С в соответствии с требованиями стандартов МЭК 61345:1998 и МЭК 61215:2005.

Для организации испытаний с необходимой интенсивностью излучения в УФ - области спектра было проведено дооснащение испытательной камеры KBF P двумя ультрафиолетовыми облучателями высокого давления ULTRAMED 400, с мощностью излучения в области UVA и UVB 88,0 и 8,0 Вт, соответственно. С учетом расстояния от излучателей до образцов и площади камеры интенсивность излучения в УФ - диапазоне принимается 180 Вт/м<sup>2</sup>, что соответствует необходимому (x2) коэффициенту ускорения испытаний.

В таблице 2 приведены результаты измерения основных электрических параметров образцов минимодулей до и после ламинирования с клеящими пленками различного состава и усредненные значения прироста максимальной мощности (в %).

Таблица 2 - Изменение электрических параметров минимодулей после ламинирования с использованием клеящих пленок, модифицированных добавками наночастиц серебра, оксидов титана и циркония

Состав композита		Напряжение холостого хода, В	Максимальная мощность, Вт + прирост мощности (в %)
Пленка ЭВА	Исх.	1,783	2,273
	Лам.	1,788	2,548 +12,7%
0,1% Ag	Исх.	1,787	2,258
	Лам.	1,785	2,567 +13,5%
0,25% Ag	Исх.	1,467	2,098
	Лам.	1,745	2,554 +5,5%
0,01% TiO <sub>2</sub>	Исх.	1,783	2,203
	Лам.	1,786	2,431 + 7,9%
0,02% TiO <sub>2</sub> + 0,01% ZrO <sub>2</sub>	Исх.	1,775	2,317
	Лам.	1,786	2,561 +7%
0,02% ZrO <sub>2</sub>	Исх.	1,791	2,523
	Лам.	1,781	2,796 +7,1%

Как видно из таблицы 2, прирост мощности после ламинирования происходит для всех исследованных вариантов, что связано с образованием на поверхности кремния системы покрытий с последовательно уменьшающимися показателями преломления от 3,7 для кремния (при длине волны 0,8 мкм) до 1,42 для фторсополимерной пленки. Наибольший прирост мощности после ламинирования (+13,5%) был получен для клеящей пленки из композиции, содержащей 0,1% масс. серебра.

Исследования спектрального коэффициента светопропускания (рис. 4) на спектрофотометре SPECORD – 205 в диапазоне от 200 до 1100 нм двухслойных покрытий показали незначительное снижение прозрачности серебросодержащей пленки по сравнению с пленкой из чистого сополимера как в УФ - так и видимой области спектра.

Вероятно, это связано с наличием основного пика поглощения наночастицами серебра при 260 нм и за счет слабого поглощения при 410, 750 и 820 нм, что согласуется с результатами, полученными на этапах приготовления золь серебра.

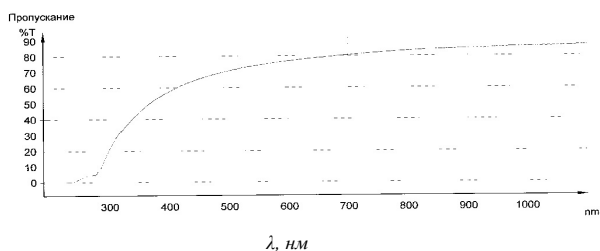


Рисунок 4 - Спектральный коэффициент светопропускания двухслойного покрытия TEFZEL CLZ – EVA – Ag

Таким образом, при использовании серебро-содержащей клеящей пленки по сравнению с пленкой из чистого сополимера обнаруживается эффект «дополнительного» просветления, связанный либо с изменением отражательной способности композитного слоя с серебряными наночастицами в области максимальной чувствительности кремниевого фотопреобразователя, либо с многократным рассеянием на дипольных центрах – наночастицах, которые являются структурными элементами «плазменной решетки» в объеме диэлектрика. Для подробного теоретического обоснования полученного эффекта необходимо проведение подробных исследований структуры образцов серебро-содержащих пленок на всех стадиях переработки.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что наиболее стабильными параметрами (изменения после испытаний составили менее 5%, что соответствует требованиям МЭК 61345:1998 и МЭК 61215:2005) обладают минимодули с клеящими

пленками из чистого сополимера (EVA) и с добавкой наночастиц  $\text{TiO}_2$ .

Существенное снижение мощности (9,2%) после УФ - облучения минимодулей с клеящей пленкой, содержащей 0,1% наночастиц серебра, может быть связано с недостаточной стабильностью образованной в пленке «плазменной решетки».

Исследования структуры пленки, модифицированной наночастицами серебра, и разработка методов стабилизации структуры требует дополнительных подробных исследований.

#### Литература

1. Наноструктурные материалы: Учеб. пособ. для ВУЗов, Р.А Андреевский, А.В. Рагуля. – М.: Изд. центр «Академия». 2005. – 192 с.
2. Lee P.C., Meisel D. // J. Phys. Chem. - 1982. - V. 86. - P. 3391-3402.
3. Luo C., Zhang Y., Zeng X., Zeng Y., Wang Y. // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - V. 288. - P. 444 - 453.
4. Патент на полезную модель № 104058 РФ от 10.05.2011 г. Съемный зубной протез// Садыков М.И., Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В., Нестеров А.М. Заявка № 2010146523 от 15.11.2010. 5 С.
5. Патент на полезную модель № 103467 РФ от 20.04.2011 г. Пластмассовый съемный зубной протез// Садыков М.И., Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В., Нестеров А.М. Заявка № 2010143208 от 21.10.2010. 6 С.
6. Крутяков, Ю.А. // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 242 – 269.
7. Максимов В.Д., Шапорев А.С., Иванов В.К. И др. // Химическая технология. – 2009. – Т. 10 – №2. – С. 70–75.

## ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПОМОЩЬЮ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ НАНОПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ «ПОВЕРХНОСТЬ ФОРМЫ-ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ»

Г.Г. Крушенко

Институт вычислительного моделирования СО РАН, 660036, Красноярск, Академгородок, строение 44  
e-mail: genry@icm.krasn.ru/

В машиностроении значительную долю металлических деталей изготавливают различными способами литейного производства. При этом самый большой объем отливок от всего производимого литья получают с использованием разовых песчано-глинистых форм. Значительный объем отливок приходится также и на долю литья в постоянные металлические формы (кокиль).

Следует отметить, что для этих видов литья, как в отношении соблюдения чертежных размеров и шероховатости поверхности, так и в отношении товарного вида отливок, значимой их характеристикой является чистота поверхности, в связи с чем, для обеспечения этих требований на рабочие поверхности литейных форм предварительно наносят так называемые «литейные краски» или покрытия, назначение которых блокирование взаимодействия жидкого металла с материалом литейной формы.

### Противопригарные покрытия для песчаных форм и стержней

При литье в песчаные формы (классический состав: кварцевый песок  $\text{SiO}_2$ , глина и вода) поверхность стальных и чугунных отливок, если не применять специальных мер, практически во всех случаях поражается так называемым «пригаром» [1] (Рисунок 1), который представляет собой грубую, прочно сцепленную с телом отливки корку, состоящую из кварцевого песка и цементирующего вещества [2], в зависимости от вида которого пригар может быть или механическим – цементирующим веществом является металл, проникший в зазоры между зернами песка, или химическим – зерна песка сцементированы продуктами взаимодействия окислов металлов с формовочными материалами. Среди других литейных поверхностных дефектов отливок на долю пригара приходится до 50 % [3].

Несмотря на принятие мер по предотвращению вероятности образования пригара, что осуществляется путем окраски рабочих поверхностей литейных форм и стержней (формируют в отливках полости) противопригарными красками, поверхность стальных и чугунных отливок зачастую полностью или локально оказывается пораженной этим дефектом. При этом следует отметить, что удаление пригара связано с большим объемом работ (обрубка, зачистка), с применением специального оборудования, значительным расходом инструмента, с потерей металла, участвующего в образовании пригара, с ухудшением экологической обстановки, а также с возникновением

травматического заболевания позвоночника у обрубщиков. Кроме того, при этом поверхность отливки, как правило, повреждается, и приходится выполнять дополнительные операции по ее зачистке.

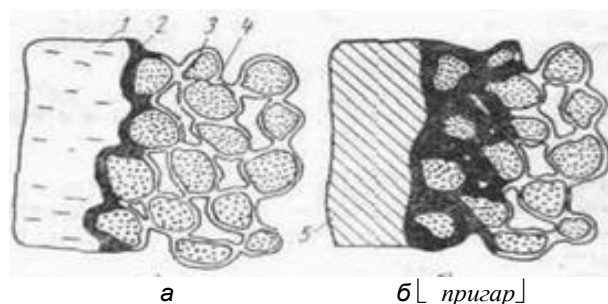


Рисунок 1 - Схема образования пригара на отливках из железо-углеродистых сплавов (чугун/сталь): 1 - жидкий металл; 2 - окислы и силикаты железа; 3 - зерна кварца; 4 - пленка крепителя; а) момент заполнения сплавом полости литейной формы; б) отливка (5 - затвердевший металл), на поверхности которой образовался пригар [1]

С целью предотвращения образования пригара нами разработаны новые противопригарные покрытия, новизна которых заключается в использовании в их составе нанопорошков (НП) тугоплавких химических соединений (оксиды, карбиды, нитриды, карбонитриды и др.), в результате чего в значительной степени или полностью удалось предотвратить образование пригара на стальных и чугунных отливках. При использовании таких покрытий практически полностью предотвращается образование пригара, и, как результат, повышается чистота и улучшается качество поверхности отливок, предотвращается образование газовых раковин, практически отпадает необходимость проведения обрубных и зачистных работ, и связанного с этим оборудования, включая, например, установку для электрогидравлической выбивки стержней, улучшаются санитарно-гигиенические условия труда и экологическое состояние. Кроме того, при этом предотвращается возникновение трещин, как в объеме, так и на поверхности отливок, особенно со сложной конфигурацией с сочетанием толстых и тонких стенок, на стыках которых из-за неравномерности кристаллизации и сочетания крупно- и мелкокристаллической структуры, существуют внутренние напряжения [4].

Результаты эксперимента, проведенного на П-образных пробах, заливаемых сталью 35Л в  $\text{CO}_2$ -процессу в неокрашенные формы, показали наличие на них металлизированного пригара, толщина которого в пазу достигала 13 мм; при окраске формы заводской краской на электрокорунде (размер частиц порядка 50 мкм) чистота поверхности после выбивки, оцениваемая по величине шероховатости, составляла  $R_z = 720$  мкм, тогда как при окраске краской, содержащей НП TiCN, пригар отсутствовал полностью, и шероховатость уменьшилась в 2,25 раза – до  $R_z = 320$  мкм. С целью определения функции НП в красках с поверхности литейной формы снимали поверхностный слой, погружали его в соляную кислоту и полученный осадок отфильтровывали и изучали с помощью бинокулярного микроскопа. При этом было установлено, что осадок имел вид отдельных губчатых корочек, состоящих из спекшихся песчинок, что характерно для химического пригара – это свидетельствует о том, что присутствующие в краске частицы НП предотвращают проникновение жидкого металла в поры формовочной смеси.

Установлено также, что в связи с наноразмерностью частиц НП улучшаются технологические свойства красок: а) повышается их седиментационная устойчивость в результате участия высокодисперсных частиц в броуновском движении (объяснение этому явлению дал еще А. Эйнштейн [5]), суть которого заключается в том, что находящиеся в жидкой среде частицы с размерами меньше 1 мкм находятся в постоянном движении, что в рассматриваемом случае предотвращает расслоение жидкого покрытия по удельному весу при длительном выстаивании (десятки часов), б) усиливается проникающая и кроющая способность краски; в) в 1,5...2,0 раза уменьшается расход красок по сравнению с известными составами, г) противопригарный эффект обеспечивается при меньшем расходе краски – достаточно однослойной покраске литейных форм и стержней.

На первом этапе работы на основе стандартной заводской краски [6], содержащей этилсиликат негидролизированный + поливинилбутираль + ацетон + этиловый спирт, и, в качестве огнеупорного компонента – маршалит (пылевидный кварц – состоит из угловатых зерен кварца, свыше 80% из которых имеют размер меньше 0,01 мм.  $\rho = 2,61...2,65$  г/см<sup>3</sup>, огнеупорность 1650...1710<sup>0</sup>С), которая не обеспечивала противопригарный эффект при литье отливок из углеродистых сталей, была разработана [7] краска, содержащая 18...22 масс. % НП карбонитрида титана  $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$  взамен маршалита.  $\text{Ti}_x\text{C}_y\text{N}_z$  представляет собой [8, 9] нестехио-метрическое тугоплавкое соединение – твердый раствор нитрида титана TiN ( $T_{\text{пл}} = 2950^0\text{C}$ ) и карбида титана TiC ( $T_{\text{пл}} = 3527^0\text{C}$ ), объединяющее в себе все характеристики и преимущества TiN и TiC.

При окраске форм, изготовленных  $\text{CO}_2$ -процессом, краской, содержащей 14...18% НП SiC, было предотвращено образование пригара на

лопастях судовых четырехлопастных гребных винтов (масса 20 кг, диаметр по периферии лопастей 470 мм, высота ступицы – 150 мм) отливаемых на судоремзаводе из стали 25Л при площади окраски полости формы, оформляющей одну лопасть с обеих сторон – 0,045 м<sup>2</sup> и суммарной окрашиваемой поверхности – 0,18 м<sup>2</sup>. При литье винтов в формы, окрашенные стандартной заводской краской того же состава, но не содержащей НП SiC, толщина корки пригара на обеих сторонах лопастей составляла 12...15 мм. На рисунке 2 приведена фотография винта, одна из лопастей которого (показана стрелкой ↑) оказалась чистой от пригара, по той причине, что поверхность литейной формы, где она оформлялась, была окрашена краской, содержащей НП SiC.

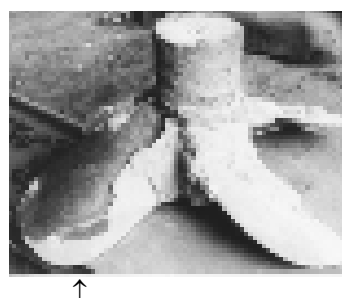


Рисунок 2 - Отливка судового четырехлопастного гребного винта из стали 25Л массой 20 кг

При окраске этим же составом рабочей поверхности изготовленного по  $\text{CO}_2$ -процессу стержня (площадь окраски – 0,052 м<sup>2</sup>), оформляющего в отливке из стали 25Л судового двигателя “дебаланс” (габариты: 127x408x420 мм, масса 88,6 кг), сквозное отверстие  $\varnothing 130$  мм и на всю толщину отливки (127 мм), длительность и трудоемкость его выбивки сократилась в три раза.

В дальнейшем работы были продолжены в направлении установления НП, который привел бы к уменьшению его расхода в покрытиях при сохранении высокого противопригарного эффекта. Таким требованиям удовлетворял недорогой и недефицитный НП оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [10], количества которого в покрытии оказалось достаточным в пределах 1,4...3,0 %.

Разработку составов красок с НП  $\text{Al}_2\text{O}_3$  производили на основе стандартных составов, применяющихся на машиностроительном предприятии «Сибтяжмаш» (Красноярск) для окраски песчаных стержней, изготовленных  $\text{CO}_2$ -процессом, с тем отличием, что каждый из содержащихся в них компонентов был уменьшен с целью компенсации дополнительно введенного количества НП  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В результате были разработаны составы:

- 1) самовысыхающее противопригарное покрытие для стального литья, содержащее: 60,7 % электрокорунда белого; 38,0 % поливинилбутирального лака; 1,3 % НП  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- 2) водное противопригарное покрытие для чугунного литья; для приготовления покрытия

применяли стандартную водорастворимую графитовую пасту, в которую добавляли воду и НП  $Al_2O_3$ , в результате чего получали состав: 66,9 % графита скрытокристаллического литейного; 1,9 % графита серебристого; 1,8 % глины формовочной; 0,4 % крахмалита; 1,8 % сульфитно-дрожжевой бражки; 24,2 % воды; 3,0 % НП  $Al_2O_3$ .

Противопригарное покрытие наносили на поверхность форм и стержней с помощью кисти. Расход НП  $Al_2O_3$  на  $1\text{ м}^2$  окрашиваемой площади составил около 25 г. Это позволило не только устранить операции обрубки и зачистки, но и отменить применявшуюся при окраске песчаных стержней стандартными красками электрогидравлическую выбивку. Завод успешно работал на этих красках в течение года.

При окраске песчаных стержней покрытием с НП  $Al_2O_3$  полностью исключено образование пригара на всех изучаемых отливках:

1. Броня неподвижная; сталь 110Г13Л; масса 3,0 т; окрашенная поверхность  $3,12\text{ м}^2$ . При окраске стандартным покрытием толщина пригара составляла 9 мм.

2. Зубчатое колесо  $\varnothing 3,66\text{ м}$ ; сталь 45ЛЗ; масса 18,42 т; окрашенная поверхность  $15,528\text{ м}^2$ . При окраске стандартным покрытием толщина пригара составляла 3 мм.

3. Изложница для литья анодов; чугун СЧ15; масса 1,08 т; окрашенная поверхность  $1,03\text{ м}^2$ . При окраске стандартным покрытием толщина пригара составляла 6 мм.

4. Изложница для литья конических слитков; чугун СЧИ; масса 2,86 т; окрашенная поверхность  $4,5\text{ м}^2$ . При окраске стандартным покрытием толщина пригара составляла 3 мм.

5. Сквозная изложница; чугун СЧ15; масса 0,445 т; окрашенная поверхность  $0,878\text{ м}^2$ . При окраске стандартным покрытием толщина пригара составляла 3 мм. (Рис. 3)

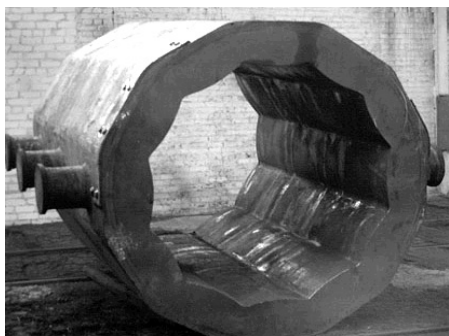


Рисунок 3- Сквозная изложница; чугун СЧ15; масса 0,445 т

Эти краски показали также высокий противопригарный эффект при литье сложных фасонных отливок из сталей 40Л, 45Л, 110Г13Л, 110Г13Х2БРЛ и др. Трудоемкость зачистных работ при этом уменьшилась на 90...95 %.

При разработке состава противопригарных красок, как любой дисперсной системы, в первую

очередь стремились обеспечить их устойчивость, то есть постоянство свойств композиции во времени, выражаемую седиментационной устойчивостью. Седиментационную устойчивость согласно ГОСТ 10772-64 определяли по высоте выделившейся из краски жидкости при отстаивании в калориметрическом цилиндре емкостью 250 мл при выдержке 3, 7 и 24 часа.

О качестве литых поверхностей судили по наличию и величине пригара. При отсутствии пригара качество поверхности оценивали шероховатостью, регламентированной ГОСТ 2789-73. При выборе параметров для оценки качества литых поверхностей отдавали предпочтение высотному параметру

Работа по снижению пригара с помощью противопригарных покрытий, содержащих НП  $Al_2O_3$  была также проведена и на Алма-Атинском заводе тяжелого машиностроения. При этом в результате окраски песчаных стержней было предотвращено образование пригара на отливках «крышка редуктора» и «букса».

Установлен также высокий противопригарный эффект красок, содержащих НП карбида бора  $B_4C$  (температура разложения =  $2450^{\circ}C$ ), нитрида бора  $BN$  ( $T_{пл} = 2700^{\circ}C$ ), карбида кремния  $SiC$  ( $T_{пл} = 2830^{\circ}C$ ), нитрида кремния  $Si_3N_4$  ( $T_{пл} = 1900^{\circ}C$ ), оксида алюминия ( $T_{пл} = 2044^{\circ}C$ ), твердый раствор нитрида титана  $TiN$  ( $T_{пл} = 2950^{\circ}C$ ) и карбида титана  $TiC$  ( $T_{пл} = 3527^{\circ}C$ )

Механизм противопригарного эффекта нанопорошков заключается в следующем.

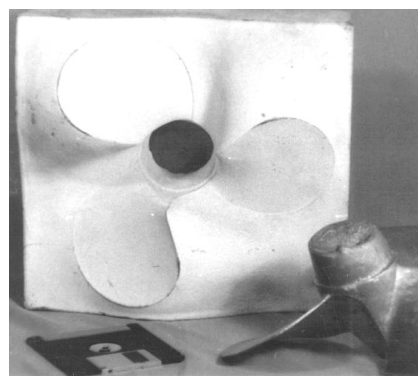
Основной эффект от применения НП происходит от значительной разницы размера частиц химических соединений ( $\leq 100\text{ нм}$ ;  $1\text{ нм} = 1 \times 10^{-9}\text{ м}$ ) и песка формовочного (зерна кварца размером  $0,14... \geq 0,28\text{ мм}$ ) [11], из которого состоит литейная форма. Существенным фактором является и форма зерен кварца, характеризующаяся «угловатостью» [12], в связи с чем, при формовке между ними остаются зазоры (Рис. 5). Размер частиц тугоплавких соединений, используемых в обычно применяемых стандартных красках, лежит в микрометровом интервале (например, зерна маршалита имеют размер до  $0,01\text{ мм}$ ), в связи с чем, они не могут перекрыть зазоры между зернами кварца литейной формы (согласно [13] свободное пространство между зернами составляет от 25,9 до 47,6 % от общего объема формы в зависимости от их взаимного расположения и от степени уплотнения формы), в которые и проникает жидкий металл, в результате чего на поверхности отливок образуется пригар.

При использовании в красках НП ввиду многократно меньших размеров их частиц по сравнению с зернами песка частицы НП полностью перекрывают зазоры между ними, что и препятствует проникновению в них металла, а, следовательно, и образованию пригара. Кроме того, как указывалось выше, температура плавления НП значительно превышает температуру заливки чугунов и сталей, что исключает их взаимодействие, и, в свою очередь, участие в образовании пригара.

Температура плавления всех используемых НП лежит в интервале 1900...3527<sup>0</sup>С, т.е. они не расплавляются при заливке в форму всех марок чугунов (температура литья 1300...1510<sup>0</sup>С) [14] и сталей (температура литья 1420...1590<sup>0</sup>С) [15] (температура литья тем выше, чем тоньше сечение стенок отливки).

#### Кокильные разделительные покрытия

НП были также успешно использованы в качестве огнеупорной составляющей красок, применяемых для окраски рабочих поверхностей литейных металлических форм (кокиль). Литье в кокиль основной способ серийного и массового производства отливок из алюминиевых сплавов, позволяющий получать отливки 4-6-го классов точности с шероховатостью поверхности Rz = 50-20 мкм. Роль НП, как и в случае песчаных форм, заключается в предотвращении взаимодействия жидкого металла с поверхностью кокиля, формирующей отливку. Недостатком используемых в производстве кокильных красок, в частности, при литье деталей из алюминиевых сплавов, содержащих такие огнеупорные составляющие как мел CaCO<sub>3</sub>, двуокись титана TiO<sub>2</sub>, окись цинка ZnO является их низкая седиментационная устойчивость по причине крупности частиц [5], что приводит к расслоению красок при выстаивании, а это, в свою очередь, требует постоянного их перемешивания в процессе окраски форм с помощью пульверизатора. Кроме того, крупные частицы недостаточно прочно сцепляются с окрашиваемой металлической поверхностью в связи тем, что размеры частиц превышают размеры шероховатости (впадины, выступы), и поэтому в процессе литья огнеупорное покрытие местами выкрашивается, в связи с чем кокиль периодически подкрашивается. Однако при этом слой краски на поверхности кокиля становится "разнотолщинным", в связи с чем на поверхности отливок появляются неровности, что ухудшает не только и не столько товарный вид отливки, но если геометрия литой поверхности деталей влияет на их рабочие характеристики, то наличие таких неровностей ухудшают показатели эксплуатации. Именно такой случай имел место при литье в кокиль из алюминиево-кремниевого сплава АК7ч сложной фасонной отливки – трехлопастного лодочного гребного винта с диаметром 240 мм по контуру лопастей. Кокиль состоит из двух полуформ со сложным криволинейным разъемом в горизонтальной плоскости по лопастям, ступица оформляется в нижней полуформе (рисунок 4).



а



а

б

*Рисунок 4 - Верхняя полуформа кокиля (а) для литья трехлопастного лодочного гребного винта (б) из алюминиево-кремниевого сплава АК7ч; фотография полуформы выполнена перпендикулярно плоскости разъема*

При удалении отлитого винта из кокиля краска подвергается значительному истирающему воздействию. Одним из основных требований к качеству винта, обеспечивающим его требуемые ходовые качества, является получение лопастей с требуемой толщиной сечения, которое в месте перехода к ступице составляет 100 мм и уменьшается до 2 мм по периферии. Важным критерием приемки винтов является строгое ограничение дисбаланса, на величину которого и влияет неоднородность толщины лопастей. При приготовлении кокильной краски использовали НП нитрида кремния Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в количестве 3,92 масс. % (остальное: 5,88 % окиси цинка ZnO; 11,76 % жидкого стекла Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; ост. – вода). Высокая седиментационная устойчивость частиц НП предотвратила расслоение красок. Кроме того, в связи с соизмеримостью частиц НП с шероховатостью поверхности кокиля, повышается их сцепляемость с ней, а также заполняемость ими пустот между более крупными частицами окиси цинка, что обеспечивает получение более ровного покрытия. Эти особенности НП Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обеспечили стойкость окрашенного слоя при съеме с разовой покраски кокиля 300 отливок винтов, тогда как при использовании заводской краски (5,0 % окиси цинка ZnO; 2,0 % жидкого стекла Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; ост. – вода) стойкость разового покрытия обеспечивала съем только 120...140 отливок. При этом чистота поверхности отливок повысилась в 1,6 раза –



шероховатость поверхности уменьшилась с 34 до 21 мкм.

Разработанная краска показала аналогичные результаты и при литье из сплавов АК12 и АК9ч в неразъемный кокиль более массивной детали (масса 25 кг, высота 0,4 м.) конусной формы типа «обтекатель», работающей в экстремальных условиях [16].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Получение отливок без пригара в песчаных формах / С.П. Дорошенко, В.Н. Дробязко, К.И. Ващенко и др. - М.: Машиностроение, 1978.- 206 с.
2. Берг П.П. Формовочные материалы.- М.: Машгиз, 1963.- 237 с.
3. Куманин И.Б. Вопросы теории литейных процессов.- М.Машиностроение, 1976.- 216 с.
4. Книпп Э. Пороки отливок/ Пер. с нем.- М.: Машгиз, 1958.- 276 с.
5. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение.- М.-Л.: ОНТИ, 1936.- 607 с.
6. А.с. СССР № 316521. Противопригарная краска / В.С. Андрианов, Н.В. Валисовский, Н.Н. Кузьмин и др. // Завл. 06.11.1968 г. № 1281398.- Оpubл. Бюл. 1971.- № 30.
7. А.с. СССР № 980922. Противопригарная краска для литейных форм и стержней / Г.Г. Крушенко, М.Ф. Жуков, П.А. Михалев и др. // Заявл. 13.05.81 г. № 3288960.- Оpubл. Бюл.- 1982.- № 46.
8. Wenran Feng, Chizi Liu, Guangliang Chen, Guling Zhang, Weichao Gu, Erwu Niu, Si-Ze Yang Titanium carbonitride films on cemented carbide cutting tool prepared by pulsed high energy density plasma // Applied Surface Science, 2007.- V. 253.- P. 4923-4927.
9. D. Carole, N. Fre'ty, S. Paris, D. Vrel, F. Bernard, R.-M. Marin-Ayral Microstructural study of titanium carbonitride produced by combustion synthesis // Ceramics International, 2007.-V. 33.- P. 1525-1534.
10. Патент РФ № 2048952. Противопригарная краска для литейных форм и стержней/ И.В. Усков, В.Ф. Пинкин, Г.Г. Крушенко и др.// Заявлено 02.12.91 г. № 5015205. Оpubл. 27.11.95 г.- Б.- 1995.- № 33.
11. Гуляев Б.Б., Корнюшкин О.А., Кузин А.В. Формовочные процессы.- Л.: Машиностроение ЛО. 1987.- 264 с.
12. Торопов Н.А., Булак Л.Н. Кристаллография и минералогия -Л.: Издательство литературы по строительству, 1972.- 504 с.
13. Vetiska A., Bradic J., Macashek I., Slovak C. Teoreticke zaklady slevarenske technologie\_vydaní, 2., upravené vyd- Praha: NTL, 1976.- 320 s.
14. Справочник по чугунному литью. Под ред. Н.Г. Гиршовича.- Л.: Машиностроение. Ленинградское отд.. 1978.- 758 с.
15. Грузин В.Г. Температурный режим литья сталей.- М.: Metallurgizdat, 1962.- 352 с.
16. Крушенко Г.Г., Фильков М.Н. Применение нанопорошка нитрида титана с целью получения сложнагруженных литых деталей из алюминиево-кремниевых сплавов с требуемыми механическими свойствами // Нанотехника.- 2008.- № 3 (15).- С. 77-79.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОГРАДИЕНТНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*И.А. Дитенберг<sup>1,2,3</sup>, А.Н. Тюменцев<sup>1,2,3</sup>, К.И. Денисов<sup>1,2</sup>, М.А. Корчагин<sup>4</sup>, Е.В. Чулков<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск, пр. Академический, 2/4,

<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36,

<sup>3</sup>Сибирский физико-технический институт, 634050, Томск, пр. Ленина, 67

<sup>4</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
ditenberg\_i@mail.ru

Механическая активация (МА) в высокоэнергетических шаровых мельницах является перспективным методом получения прекурсоров при создании новых металлических и композиционных материалов. Данный способ позволяет достигать больших степеней пластической деформации с формированием структурных состояний, характеризуемых высокой плотностью дефектов кристаллического строения, что оказывает существенное влияние на комплекс физико-механических свойств. Несмотря на широкое применение данного метода, на сегодняшний день не развито адекватных представлений о механизмах структурообразования, деформации и процессов перемешивания в процессе МА, что, в значительной мере, обусловлено отсутствием должного внимания к исследованию микроструктуры материалов при такой обработке.

В настоящей работе проведено обобщение результатов сравнительного исследования особенностей формирования высокоградиентных наноструктурных состояний в порошках чистых металлов (Nb, Ta, Cu, Ti) и механокомпозитов на их основе (Nb-Al, Cu-Al, Ni-Al, Ti-Al) в зависимости от продолжительности механической активации в энергонапряженных планетарных шаровых мельницах [1-5].

В зависимости от прочностных характеристик обрабатываемого материала наблюдается либо преобладание процессов фрагментации, приводящее к измельчению порошка (рис. 1 а), либо процессов агломерации с формированием конгломератов размерами до сотен микрон (рис. 1 б).

В процессе МА наблюдается существенное уменьшение размеров областей когерентного рас-

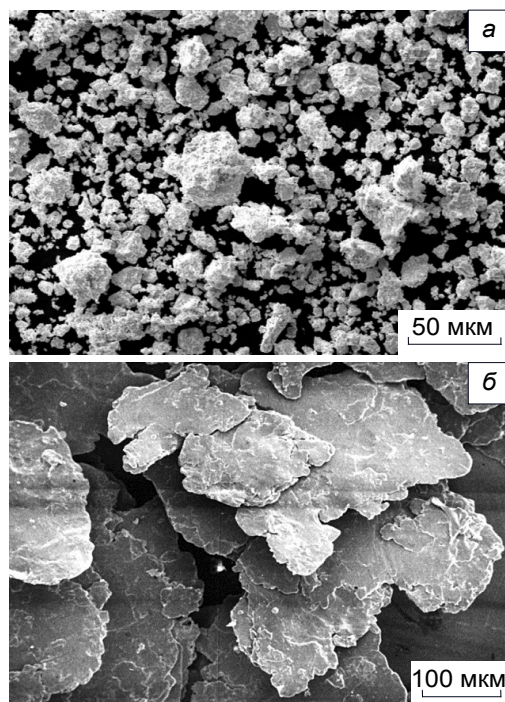


Рисунок 1 - Порошки Ta (а) и Cu (б) после 5 минут МА

сеяния (ОКР) и рост микроискажений кристаллической решетки ( $\Delta d/d$ ) (таблица 1). Эволюция внутренней структуры порошка, как правило, сопровождается кратным ростом микротвердости порошинок. Следует отметить, что в случае металлов, склонных к значительному упрочнению (Nb, Ta), повышение

Таблица 1 - Размер ОКР, величина микроискажений решетки ( $\Delta d/d$ ) и микротвердость по Виккерсу ( $H_v$ ) порошков и механокомпозитов после различной продолжительности МА

система	фаза	ОКР, нм		$\Delta d/d$ , %		$H_v$ , ГПа	
		1'МА	5'МА	1'МА	5'МА	1'МА	5'МА
Nb		45	20	0,83	1,8	3,4	7,6
Ta		24,4	13,4	0,44	0,68	5,9	9,9
Cu		116	94	0,25	0,37	0,58	1,7
Ti						3,5	4,2
Nb-Al	Nb	64	16,6	0,21	0,41	1,1	4,6
	Al	>1000	100	<0,01	0,09		
Cu-Al	Cu	179	67	0,16	0,61	0,66	4,7
	Al	256	61	0,09	0,75		
Ni-Al	Ni	40 (3'МА)		0,3 (3'МА)		2,2	6
	Al	13 (3'МА)		0,2 (3'МА)			
Ti-Al	$\alpha$ -Ti	23	24 (6'МА)	0,23	0,3(6'МА)		
	$\beta$ -Ti	15	200 (6'МА)	0,05	0,02(6'МА)		
	Al	80	12 (6'МА)	0,07	0,46(6'МА)		

прочностных характеристик приводит к интенсивному износу гарнитуры мельницы с загрязнением образца как частицами продуктов износа (до 7 вес.% Fe), так и диффузией соответствующих элементов в матрицу материала.

В процессе детального электронномикроскопического анализа дискретных и непрерывных разориентировок обнаружены двухуровневые структурные состояния - нанозерна размерами от 50 до 100 нм, содержащие субзерна размерами около  $h \sim 20$  и менее нанометров с малоугловыми границами разориентации, значениями упругой кривизны кристаллической решетки  $\chi_{ij}$  до сотен град/мкм, ротора или градиентов кривизны  $\partial\chi_{ij}/\partial r \sim 100$  мкм<sup>-2</sup> и высокими (до нескольких Е мкм<sup>-1</sup>) локальными градиентами (моментами) напряжений. Пример такого анализа представлен на рис. 2.

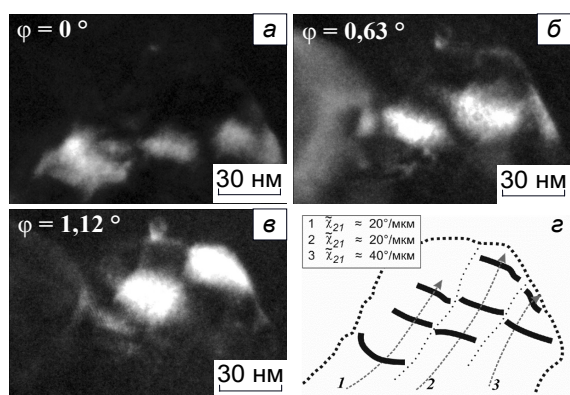


Рисунок 2 - Пример темнопольного анализа в зерне Al механокомпозита Nb+Al после 5 минут МА

Соответствующие параметры таких состояний в разных материалах представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Параметры наноструктурных состояний в различных материалах

Мат.	h, нм	$\chi_{ij}$ , °×мкм <sup>-1</sup>	$\sigma_{лок}$	$\partial\sigma_{лок}/\partial r$ , мкм <sup>-1</sup>
Nb	10	200	Е/60	Е/2
Ta	15	450	Е/17	Е/3
Cu	100	>50	>Е/60	Е/15
Al	20	40	Е/120	Е/12

Установлено, что в материалах с высокой релаксационной способностью, таких как медь и алюминий, для формирования подобных структурных состояний требуются большие времена механической активации, чем в случае высокопрочных металлов и сплавов. При этом параметры формирующихся в них двухуровневых структурных состояний характеризуются большим размером элементов зерно-субзеренной структуры и меньшими значениями кривизны кристаллической решетки. Помимо этого, в данных материалах присутствуют и относительно бездефектные (бездислокационные) кристаллы размерами около 50 нм, в которых в процессе темнопольного электронно-микроскопического анализа субструктуры с непрерывными разориентировками не обнаружено. Образование таких зерен, по наше-

му мнению, связано с процессами типа динамической рекристаллизации.

Наличие структурных состояний с высокой кризической кристаллической решетки и границ с высокой эффективной плотностью дисклинаций свидетельствует о том, что одним из механизмов структурообразования является дислокационно-дисклинационный механизм переориентации кристаллической решетки [3]. При активизации этого механизма на первом этапе происходит формирование структуры с ненулевыми компонентами тензора плотности дисклинаций путем зарождения и движения отдельных дислокаций. На втором этапе эта структура коллективно релаксирует с образованием границ с переменным вектором разориентации

Важным свидетельством и следствием реализации этого механизма является такая особенность дефектной субструктуры после больших пластических деформаций, как высокая эффективная плотность зернограницных дисклинаций (или границ с переменными векторами разориентации).

В качестве одного из механизмов формирования наноструктурных состояний рассматривается квазивязкий механизм переориентации кристалла потоками неравновесных точечных дефектов в полях высоких локальных градиентов нормальных компонент тензора напряжений [6].

По нашему мнению, реализация данного механизма деформации, во-первых, может играть важную роль в явлениях аномального массопереноса и механического легирования в процессе МА. Во-вторых, формирование наноструктур с характерными размерами несколько нанометров и внутренней субструктурой с высокой упругой кривизной кристаллической решетки является эффективным способом значительного увеличения запасенной энергии деформации.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-85.2011.8) и междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 72. Исследования проведены с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ.

#### Литература

1. Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Денисов К.И., Корчагин М.А. // Физическая мезомеханика. – 2011. – № 6. – С. 53-62.
2. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 9. – С. 26-36.
3. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Корчагин М.А. // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 2. – С. 195-202.
4. Денисов К.И., Дитенберг И.А. // Известия Вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 11/3. – С. 46-49.
5. Денисов К.И., Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Корчагин М.А. // Перспективные материалы. 2011. – Спец. выпуск № 12. – С. 118-122.
6. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – № 3. – С. 55-68.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Nb-Al и Cu-Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ И КРУЧЕНИЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

К.И. Денисов<sup>1,2</sup>, И.А. Дитенберг<sup>1,2,3</sup>, А.Н. Тюменцев<sup>1,2,3</sup>, А.В. Корзников<sup>4</sup>, М.А. Корчагин<sup>5</sup>, Е.В. Чулков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, Томск, пр. Академический, 2/4,

<sup>2</sup>Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36,

<sup>3</sup>Сибирский физико-технический институт, 634050, Томск, пр. Ленина, 67

<sup>4</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001, Уфа, ул. Ст. Халтурина, 39

<sup>5</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
denisov\_ki@mail.ru

Одним из основных достоинств механической активации (МА) порошков металлов в шаровых мельницах является возможность глубокого перемешивания компонентов исходной смеси, в том числе несмешиваемых систем [1]. Кроме того, МА, являясь методом деформационной обработки, позволяет достигать больших степеней деформации, что часто сопровождается формированием в материалах субмикроструктурных и наноструктурных состояний. Создание из полученных методом МА прекурсоров компактов с сохранением высокодефектных субмикроструктурных и наноструктурных состояний, возможно при использовании метода кручения под высоким квазигидростатическим давлением при комнатной температуре. Таким образом, подавляя дислокационную и диффузионную активность, достигают условия экстремального деформационного воздействия.

В работе использовались порошки Nb (99,98%), Cu (ПМС-1, 99,5%) и Al (ПА-4, >98%). Смеси порошков Cu+Al и Nb+Al, взятых в эквимолярной пропорции, подвергались механической активации в планетарной шаровой мельнице АГО-2 от 0,5 до 6 минут. При обработке использовалась стальная оснастка, атмосфера Ar, центробежное ускорение шаров составляло 400 м/с<sup>2</sup>. Дальнейшая обработка осуществлялась кручением под давлением 7 ГПа при комнатной температуре. Структурные исследования порошков и компактов проведены методами рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Особенности упрочнения материалов изучены измерением параметров микротвердости образцов как после МА, так

и после консолидации кручением под давлением.

Установлено, что после 2-3 минут МА исходные порошки спрессовываются в слоистые конгломераты пластинчатой формы с размерами до сотен микрон (рис. 1). В то же время, наблюдаются фракции мелких порошков с размерами от сотен нанометров до нескольких микрометров.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, увеличение продолжительности МА способствует уменьшению размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и росту микроискажений ( $\Delta d/d$ ) кристаллической решетки (табл. 1). Кроме того, наблюдается изменение фазового состава смесей: активируются процессы синтеза интерметаллических фаз, идентифицированных как Nb<sub>2</sub>Al в Nb+Al и Cu<sub>3,4</sub>Al<sub>2</sub> в Cu+Al, после 1 и 1,5 минут МА соответственно.

Исследования показали, что в порошках формируются высокодефектные субмикро- и наноструктурные состояния (рис. 2) со сложным

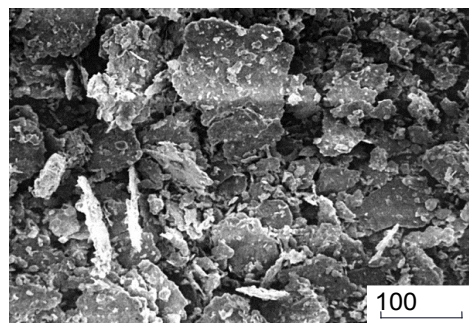


Рисунок 1 - Композит Cu+Al после 3 минут МА

Таблица 1 - Размер ОКР (L), величина микроискажений решетки ( $\Delta d/d$ ) и микротвердость по Виккерсу ( $H_{\mu}$ ) механокомпозитов Cu+Al и Nb+Al после различной продолжительности МА

T активации, мин.		0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	
Cu+Al	L, нм	Cu	227	179	132	122	121	80	67	
		Al	317	256	223	174	140	115	61	
	$\Delta d/d$ , %	Cu	0,15	0,16	0,30	0,22	0,39	0,43	0,61	
		Al	0,07	0,09	0,09	0,08	0,08	0,36	0,75	
$H_{\mu}$ , ГПа		0,65	0,66	0,73	0,92	3,09	3,41	4,66		
Nb+Al	L, нм	Nb		64			25	22	16,6	8
		Al		>1000			500	>500	100	91
	$\Delta d/d$ , %	Nb		0,021			0,11	0,22	0,41	0,62
		Al		<0,01			0,02	<0,01	0,09	0,63
$H_{\mu}$ , ГПа			1,1			2,7	3,2	4,6	4,8	

характером электронномикроскопического контраста. Как показано в [2, 3], для определения параметров подобных состояний требуется применение специальной методики темнопольного анализа дискретных и непрерывных разориентировок.

В работе [2] представлены результаты анализа разориентировок в порошке Nb+Al после 5 минут МА. Обнаружено формирование двухуровневых структурных состояний – нанозерен с размерами от 50 до 100 нм, содержащих субзерна размерами около 20 и менее нанометров с малоугловыми границами разориентации и высокой упругой кривизной кристаллической решетки. При этом в зернах Nb размеры большинства субзерен не превышают 10 нм при кривизне решетки  $\chi_{ij} \approx (100-200)$  град/мкм., в то время как в Al размер субзерен в основном составляет от 20 до 30 нм при кривизне кристаллической решетки  $\chi_{ij} \approx (10-40)$  град/мкм.

Исследование компактированных механокомпозигов показало, что в сечении, перпендикулярном плоскости кручения, формируется полосовая структура с чередованием слоев Al и Nb (Cu) (рис. 3), подобно структуре наноламинатов, полученных вакуумной прокаткой [4]. Слои расположены преимущественно параллельно плоскости кручения, что связано с анизотропией действующих при деформации напряжений. Различия микроструктуры изученных композитов заключаются, во-первых, в ширине полос (30-300 нм в Cu+Al и 5-50 нм в Nb+Al). Во-вторых, для Nb+Al свойственно формирование более дефектного структурного состояния, характеризующегося высокой плотностью участков с кривизной кристаллической решетки: до 200 град/мкм в зернах Nb и до 50 град/мкм в зернах Al, что согласуется с результатами структурной аттестации непосредственно после МА [2]. Следует отметить, что в механокомпозите Cu+Al встречаются практически бездефектные зерна и субзерна Cu и Al, что, по нашему мнению, является следствием протекания процессов типа динамической рекристаллизации.

Как видно из табл. 1, микротвердость механокомпозигов с увеличением продолжительности МА возрастает в несколько раз, что, по нашему мнению, связано как с уменьшением размеров структурных элементов, так и с изменением фазового состава. Измерение микротвердости компактированных образцов показало, что ее значения возрастают с увеличением расстояния до оси кручения, что

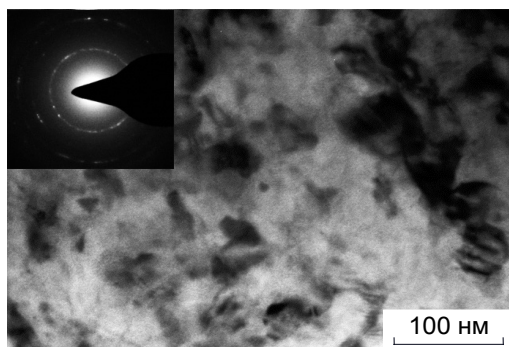


Рисунок 2 - Микроструктура композита Nb+Al после 5 минут МА

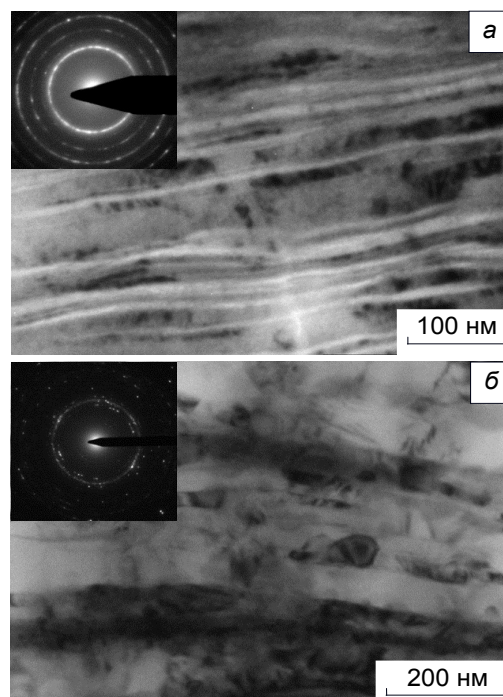


Рисунок 3 - а) Nb+Al после 3 минут МА и 1 оборота кручения под давлением; б) Cu+Al после 3 минут МА и 2 оборотов кручения

соответствует росту степени деформации. Максимальные значения микротвердости, полученные в Cu+Al, составляют 4-5 ГПа, в Nb+Al они достигают 5-6 ГПа. Обнаруженные отличия структуры и свойств механокомпозигов Nb+Al и Cu+Al, на наш взгляд, связаны с различием в исходных прочностных свойствах и релаксационной способности Nb и Cu.

Таким образом, в процессе МА в исследуемых материалах формируются высокодефектные субмикро- и наноструктурные состояния, которые при кручении под давлением трансформируются в структуры полосового типа. При этом механокомпозит Nb+Al отличается меньшим размером полос и большей степенью дефектности субструктуры. Микротвердость материалов зависит как от продолжительности предварительной МА, так и от степени деформации при кручении под давлением.

Работа выполнена с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-85.2011.8) и междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 72.

#### Литература

- Suryanarayana C. // Progress in Materials Science. – 2001. – Vol. 46. – № 1-2. – P. 1-184.
- Дитенберг И.А., Тюменцев А.Н., Денисов К.И., Корчагин М.А. // Физическая мезомеханика. – 2011. – №. 6. – С. 53-62.
- Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. // Известия вузов. Физика. – 2011. – № 9. – С. 26-36.
- Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Кардашев Б.К. и др. // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – №3. – С. 88-94.

# ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni

Г.Ф. Корзникова

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа ул. Халтурина 39,  
e-mail: korznikova@anrb.ru

Уникальные свойства аморфных материалов, такие как низкий модуль Юнга, высокая прочность, твердость, коррозионная стойкость привлекают внимание исследователей на протяжении нескольких последних десятилетий [1-3]. Однако возможность практического применения ограничена малой толщиной (обычно 10-50 мкм) и невысокой термостабильностью аморфных сплавов. Недавно удалось получить массивные слитки диаметром несколько мм методом высокоскоростной закалки из расплава с использованием левитации, однако этот метод применим лишь к сплавам в узком интервале составов, характеризующихся высокой способностью к стеклованию [2]. В то же время закалка расплава на быстро вращающийся охлаждаемый барабан позволяет получать ленты сплавов в широком интервале составов. [3]. Массивные образцы в этом случае могут быть получены последующей консолидацией лент методом, предотвращающим кристаллизацию. В частности, интенсивная пластическая деформация методом кручения на наковальнях Бриджмена позволяет успешно компактировать порошки при комнатной температуре. [4]. Применение этого метода к аморфным лентам представляет особый интерес, поскольку получение аморфных лент закалкой на барабане проводится по отработанной технологии. Однако сохранение аморфной структуры при последующей деформации остается сложной задачей. Большие напряжения при деформации на наковальнях Бриджмена могут вызывать кристаллизацию аморфного материала. В настоящей работе исследовались аморфные сплавы системы Ni-Ti-Zr с добавлением Cu, Al, Si в закаленном состоянии и после деформации на наковальнях Бриджмена. Эти сплавы могут проявлять высокую прочность, твердость температурную стабильность и сопротивление коррозии в аморфном состоянии. Сплавы подобного состава, но с более высоким содержанием Ti, меньшим содержанием Si и без Al считаются потенциальными аморфными композитами.

Для исследований были выбраны аморфные ленты трех составов:  $Ni_{56}Zr_{18}Ti_{16}Si_5Al_3Cu_2$  (Ni-1),  $Ni_{56}Zr_{18}Ti_{13}Al_6Si_5Cu_2$  (Ni2A4) и  $Ni_{45}Zr_{18}Ti_{14}Cu_{13}Al_5Si_5$  (Ni-2). Ленты толщиной 0.03мм разрезали на фрагменты размером 10 – 12 мм, складывали по 6 фрагментов и деформировали кручением на наковальне Бриджмена под давлением 6 ГПа до  $\varphi=8\pi$  оборотов. Консолидированные таким способом образцы имели толщину около 0.2 мм и диаметр около 6 мм. Степень деформации оценивали по формуле (1):

$$e = \ln(1 + (\varphi * R / h_{iR})^2)^{1/2} \quad (1),$$

где  $\varphi$  – угол поворота подвижной наковальни, R – расстояние от оси вращения,  $h_{iR}$  – толщина образца после деформирования на расстоянии R от центра.

Анализ поперечного сечения образцов после кручения на наковальне Бриджмена осуществлялся с

помощью оптического микроскопа «Axiovert». Исследования микроструктуры проводили на электронных микроскопах JEM - 2000EX и JXA-6400.

Механические испытания на растяжение и трехточечный изгиб проводили при комнатной температуре с помощью машины «Инстрон». Образцы размерами 1.5 x 0.2 x 6 мм для испытаний на изгиб вырезали из деформированных кручением дисков. Изгибные напряжения рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 1.5PL / bh^2 \quad (2),$$

где  $P$  – нагрузка;  $L$  – расстояние между опорами;  $b$  – ширина;  $h$  – толщина образца

Механические испытания на растяжение исходных аморфных образцов проводились на плоских микрообразцах, длиной 10 мм, шириной 4 мм, толщиной 40-80 мкм.

Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на установках DSC Q1000 при непрерывном нагреве со скоростью 0.5 К/с.

## 1. Тонкая структура сплавов

Как видно из фотографий просвечивающей электронной микроскопии, а также по гало на электронограммах, в исходном состоянии в целом все ленты аморфны (рисунок 1 а) за исключением состава Ni-1, где в аморфной матрице были обнаружены относительно крупные кристаллы (рис. 1 б) размером порядка 1 мкм предположительно состава  $Ni_3Zr_2Si$  [2]. При деформировании на наковальнях Бриджмена кручением на  $\varphi=4\pi$  на краю образца, где истинная степень деформации максимальна, проходит частичная кристаллизация. На рисунке 1 г, д приведены снимки структуры и электронограммы образцов сплавов Ni-2 и Ni-1 после деформирования на  $\varphi=4\pi$  и  $\varphi=8\pi$  соответственно. Как видно в результате деформирования изменился характер электронограммы: первое кольцо, стало ярче, отчетливо стало видно второе и третье кольца и отдельные точечные рефлексы на них. С увеличением степени деформации увеличивается доля кристаллической фазы, электронограммы становятся все больше похожими на картины дифракции, характерные для поликристаллических ГЦК материалов (рисунок 1 д). Однако основная часть структуры остается аморфной во всех исследованных составах.

Считают, что основными движущими силами нанокристаллизации при деформации являются локальный разогрев поверхности при кручении [3] и собственно пластическая деформация, повышающая внутреннюю энергию материала и генерирующая свободный объем, но конкретные механизмы кристаллизации при деформации остаются до конца не ясными и дискутируются.

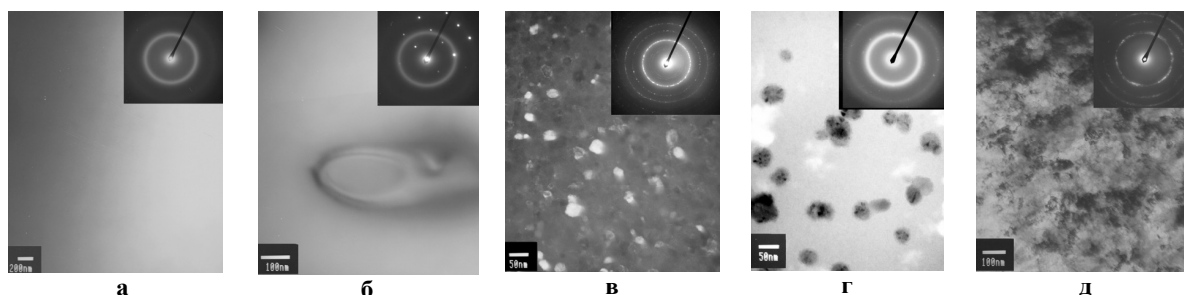


Рисунок 1 - Тонкая структура сплава Ni-1 в исходном состоянии, светлое поле (а, б); сплава Ni-2 после отжига при 833K в течение 30 минут, темное поле (в); сплава Ni-2 после кручения на  $\varphi=4\pi$  (г); Ni-1 после кручения на  $\varphi=8\pi$  (д).

## II. Термическая стабильность

На рисунке 2 приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии по которым были определены температуры стеклования  $T_g$ , (первая точка перегиба на кривой нагрева) и температура первичной кристаллизации  $T_x$ . Как показали измерения  $T_g$  и  $T_x$  в лентах сплава Ni-1 больше, чем в сплаве

Ni-2, на 32 и 48 К соответственно. Температуры плавления ( $T_m$ ) и ликвидуса ( $T_l$ ) в обоих сплавах близки по значениям, но в сплаве Ni-1 несколько выше. Энтальпия кристаллизации ( $\Delta H_c$ ), составившая 68,7 Дж/г для состава Ni-2 незначительно выше энтальпии кристаллизации состава Ni-1 (66,2 Дж/г).

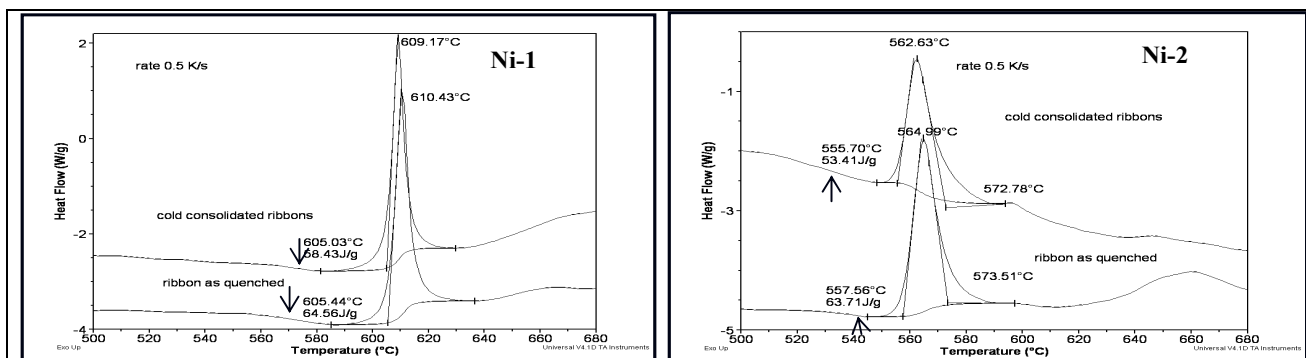


Рисунок - 2 Кривые ДСК исходных аморфных образцов и образцов, деформированных на наковальне Бриджмена

Таблица - Результаты термического анализа и вычисленные параметры, связанные со способностью к стеклованию

	$T_g$ [K]	$T_x$ [K]	$\Delta H_c$ [Дж/г]	$\Delta T$ [K]	$\Delta G$ [Дж/ Кмоль]	$T_m$ [K]	$T_l$ [K]	$\Delta H_m$ [Дж/г]	$T_g/T_l$ / $T_g/T_m$	$T_x/$ ( $T_g+T_l$ )
Ni-1	845	878.4	66.2	33.4	9.65	1244	1284	46.0	0.66 0.68	0.41
Ni-2	813	830.6	68.7	17.6	11.37	1241	1263	52.6	0.64 0.65	0.40

Для оценки стабильности данных сплавов была посчитана энергия активации кристаллизации  $\Delta G$  при  $T_g$  по методу Киссинджера  $\Delta G = 4\Delta H_m T_g^2 (T_m - T) / [T_m (T - T_m)^2]$ . Подробные данные измеренных и вычисленных параметров представлены в таблице. Как видно, все параметры, связанные со способностью к стеклованию для сплава Ni-2 ниже, чем для сплава Ni-1. После деформации сплава Ni-1 температура стеклования изменилась незначительно, в то время как в образце Ni-2 температура стеклования понизилась на 10 К. Температура кристаллизации обоих составов понизилась не более чем на 2 К. В компактированных образцах по сравнению с исходными заметно уменьшается энтальпия кристаллизации, что можно объяснить двумя факторами:

уменьшением свободного объема [4], а также протеканием индуцированной частичной кристаллизации.

В процессе отжига при температурах 833 К и 853 К в течение 30 минут идет полная нанокристаллизация сплавов Ni2A4 и Ni-2. Размер зерен составляет 20-30 нм (рис. 1 в). Сплав Ni-1 при температуре 833 К кристаллизуется частично. Увеличение температуры отжига на 10-20К влияет на размер зерен в сплавах несущественно.

## III. Дилатометрические измерения

С точки зрения изменения длины образца при нагревании аморфных материалов идут несколько конкурирующих процессов: во-первых, длина образца должна увеличиваться из-за термического расширения. С другой стороны, уменьшение свободного объема, а также кристаллизация с формированием плотноупакованных структур ведут к со-

кращению линейных размеров. Поэтому существенным отличием аморфных материалов от кристаллических заключается в том, что в металлических стеклах увеличение размеров образцов протекает не по линейному закону.

Из рисунка 3 хорошо видно, что до температуры 520 °С происходит монотонное увеличение длины образца, а затем начинается спад, связанный с началом кристаллизации материала, вызывающей при этом уменьшение объема. Также из рисунка хорошо видно, что угол наклона кривой при охлаждении несколько больше, чем при нагревании.

Температура фазового перехода, определенная как минимум на графике первой производной изменения длины образца по температуре составляет 564 °С и коррелирует с данными, полученными с помощью калориметрических испытаний. На линейном участке кривой был оценен коэффициент термического расширения, который составил  $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

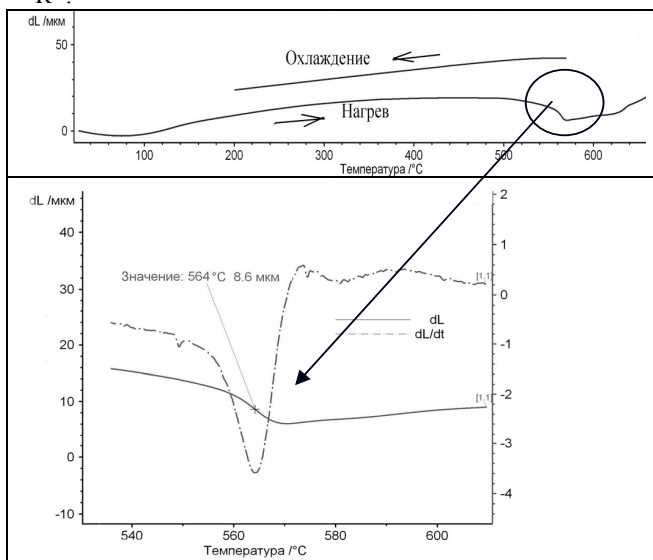


Рисунок 3- Кривая термического расширения исходной ленты сплава Ni-1.  
а – кривая нагрев-охлаждение образца Ni-1;  
б – увеличенный участок с первой производной по температуре.

#### IV. Анализ поперечного сечения образцов

Было обнаружено, что при кручении на небольшие углы консолидация лент вблизи оси кручения проходит не полностью, отчетливо видно поры и несплошности, закручивающиеся исходные ленты. На более отдаленных участках наблюдается ровная однородная структура преимущественно без пор (рисунок 4 а). Очевидно, это связано с зависимостью степени деформации от расстояния до оси деформации, как это следует из формулы (1). Увеличение угла кручения до  $\varphi=7\pi$  приводит к однородной структуре поперечного сечения (рисунок 4 б), поры и несплошности не наблюдаются как на краю, так и вблизи оси кручения, не видно следов исходных лент и, следовательно, консолидация лент сплава Ni2A4 в данном случае прошла полностью. Вариация углов кручения наковальни и исследование

структуры поперечного сечения позволили оценить по формуле (1) минимальную деформацию, необходимую для полной консолидации, которая составила  $\epsilon=4.4$  при давлении 6 ГПа.

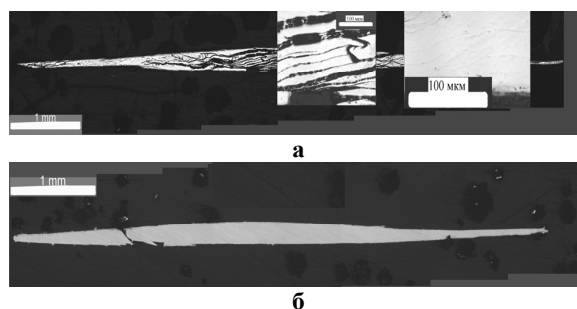


Рис.4. Поперечное сечение образца сплава Ni2A4, деформированного на  $\varphi=4\pi$  (а) и на  $\varphi=7\pi$  (б).

#### V. Механические свойства

Консолидированные образцы подвергались испытаниям на трехточечный изгиб. Кривые изгиба имеют перевернутый V-образный вид (рисунок 5) с максимумом, соответствующим пределу текучести ( $\sigma_T$ ). Максимальный предел текучести порядка 3ГПа после трехточечного изгиба показал состав Ni-1, в остальных сплавах  $\sigma_T$  не превышал 1.2 ГПа. Следует отметить, что общий вид диаграмм коррелирует с теоретическими представлениями о механизмах деформации и разрушения, действующих в аморфных материалах [5]. По данным испытаний на растяжение были измерены модули упругости сплавов Ni-1 и Ni-2 в исходном состоянии, которые составили 120.38МПа и 97.67МПа соответственно.

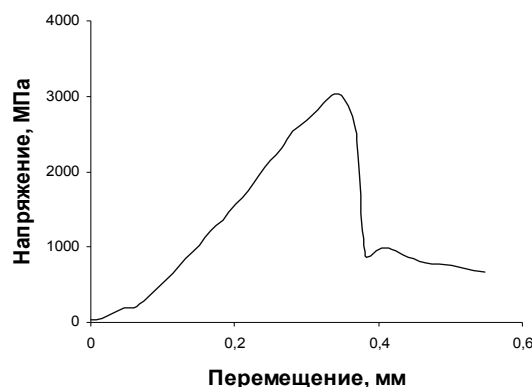


Рисунок 5 - Диаграмма напряжение – перемещение консолидированного образца Ni-1 полученная при испытании на трехточечный изгиб.

#### VI. Фрактография

Исследования деформационного рельефа поверхности и изломов образцов, полученных при механических испытаниях растяжением и трехточечным изгибом, показали, что деформация исходных и консолидированных образцов идет с образованием полос деформации. На рисунке 6 а и б видно, что деформационные полосы имеют некоторую периодичность и вероятно образуются из-за перемещения



групп атомов в плоскости максимальных касательных напряжений. В работах [6, 7] предполагается, что для образования полос деформации в аморфных материалах должно присутствовать некоторое количество свободного объема, и с увеличением доли свободного объема увеличивается диффузионная подвижность атомов и скорость деформации [2].

При анализе поверхности излома консолидированных образцов (рис. 6 в, г) были обнаружены участки и хрупкого, и вязкого разрушения, что свидетельствует о сложном характере разрушения. На рис. 6 г можно выделить так называемые «ручьевидные», характерные для хрупкого разрушения и «ямочные» узоры, которые наблюдаются при вязком разрушении.

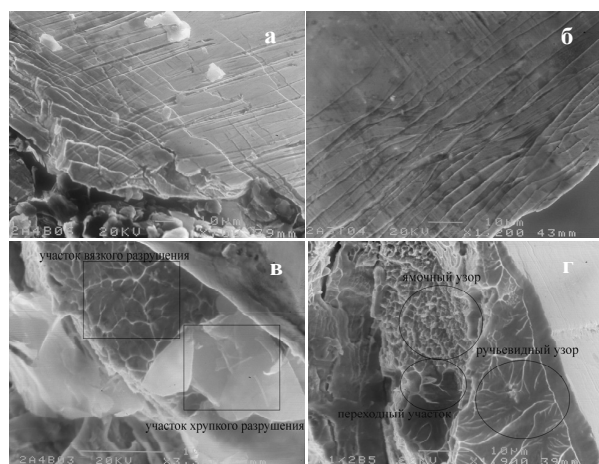


Рисунок 6 - Деформационный рельеф аморфного некомпактированного образца сплава Ni2A4 после испытания на растяжение (а). Деформационный рельеф (б) и изломы (в, г) консолидированных образцов после испытаний на трехточечный изгиб. б, в - Ni2A4; г - Ni-1.

Такие картины фрактографии наблюдают, обычно, в структурах смешанного типа, содержащих относительно твердые и относительно мягкие компоненты, когда хрупкое разрушение по твердой составляющей структуры чередуется с вязким разрушением в мягкой составляющей, что обеспечивает максимальные значения прочности. В случае аморфных сплавов предполагается, что ручьевидные участки образуются в тех местах, где на материал действуют и нормальные и касательные напряжения [7]. Ямочный узор может сформироваться там, где идет локальный разогрев поверхности, который происходит из-за высвобождения накопленной энергии деформации во время образования и роста деформационных полос и может достигать температуры плавления стекла [2, 7]. Следует заметить, что ручьевидные узоры наблюдались значительно чаще, к тому же на рисунке 6 г отчетливо видно, как ручьевидные участки переходят в ямочные. Повидимому, в основном происходит хрупкое разру-

шение, а вязкое разрушение является следствием развития хрупкого и наблюдается лишь вблизи структурных неоднородностей.

Таким образом, в исходном состоянии все исследованные быстрозакаленные ленты системы NiTiZr показывают в целом аморфное состояние, но в образцах Ni-1 методами ПЭМ были обнаружены отдельные кристаллы размером 300-500 нм, предположительно, фазы Ni<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Si. Сплав Ni-1, содержащий меньше Cu и Al, больше Ti чем сплав Ni-2, имеет более высокую термостабильность, твердость, модуль Юнга и способность к стеклованию. Энтальпия кристаллизации оказалась меньше у консолидированных образцов по сравнению с исходными, что возможно связано с появлением зародышей кристаллической фазы и изменением структуры самой аморфной фазы в консолидированных образцах. При консолидации кручением на наковальнях Бриджмена наблюдается частичная кристаллизация аморфных сплавов. С увеличением степени деформации объемная доля кристаллической фазы увеличивается, причем в сплаве Ni-2 с повышенным содержанием Cu кристаллизация начинается при больших степенях деформации. Это означает, что при деформации аморфная фаза максимально сохраняется в сплаве имеющем меньшую твердость и меньший модуль Юнга, что облегчает консолидацию материала. Деформация аморфных лент идет с образованием деформационных полос. Разрушение консолидированных образцов происходит как за счет хрупкого распространения трещин, так и за счет вязкого течения, что обеспечивает высокие прочностные характеристики консолидированных образцов.

#### Литература

1. Eckert J., Pauly J.S., Duhamel C. // *Advanced Engineering Materials*. -2007.- V.9. - №6.- P. 443-453
2. Czeppe T., Vassileva E., Dutkevich J. *Nanocrystallisation and mechanical properties of the amorphous Ni-Zr-Ti-Al-Cu-Si ribbons*// *Solid state Phenomena*. 2005. Vols.101-102. P. 241-246.
3. Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Добаткин С.В. и др. *Нанокристаллизация аморфного сплава Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> под действием интенсивной пластической деформации* // *ФТТ*. 2007. - Т. 49. - Вып. 6. - С. 983-989.
4. Бетехин В.И., Глезер А.М., Кадомцев А.Г. *Избыточный свободный объем и механические свойства аморфных сплавов* // *ФТТ*. 1998. - Т. 40. - №1. -С. 85-89.
5. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. *Аморфные металлы*. - М.: Металлургия, 1987. - 328 с.
6. Steif P.F., Spapian F., Hutchinson J.W. *Strain localization in amorphous metals* // *Acta Met*. 1982. - V 30. - №2. - P.447 -455.
7. Pauly S., Das J. *Martensite formation in a ductile Cu<sub>47.5</sub>Zr<sub>47.5</sub>Al<sub>5</sub> bulk metallic glass composite* // *Advanced Engineering materials*. - 2007.- V9. - №6. - P. 487 – 491.

# ПОВЫШЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ МАГНИТОТВЕРДОМ СПЛАВЕ 25X15K ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА

*А. В. Корзников, С.Ю. Миронов, Г. Ф. Корзникова*

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, ул. Халтурина, 39, e-mail: korznikova@anrb.ru

Сплав 25X15K относится к группе магнитотвердых материалов дисперсионно-твердеющего класса [1]. Магниты из него получают, как методами литья, так и с применением методов обработки давлением. Формирование высококоэрцитивного ( $\alpha_1 + \alpha_2$ ) состояния в процессе спинодального распада приводит к резкому снижению характеристик прочности и пластичности из-за образования модулированной структуры, состоящей из когерентно связанных упорядоченных наноразмерных выделений  $\alpha_1$  фазы в  $\alpha_2$  матрице. Известно, что, изменяя размер и морфологию упорядоченных фаз в промышленных сплавах, можно существенно повысить их пластические характеристики [2].

Целью данной работы было изучение эволюции структуры и механических свойств сплава 25X15K при интенсивной деформации кручением со сдвигом.

Сплав 25X15K: (Cr - 25 вес.%; Co - 15%; Ti - 1%; V - 1%; Si - 0,4%; Al - 1%; Nb - 1%; ост. - Fe) закаливали от 1200°C в воду. Из закаленной на однофазный  $\alpha$ -твердый раствор заготовки вырезали цилиндрические образцы диаметром 8мм, которые далее подвергались стандартной термомагнитной обработке и ступенчатому отпуску в интервале 640...540°C с целью получения двухфазного ( $\alpha_1 + \alpha_2$ )-состояния. Для изучения влияния интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением со сдвигом на структуру и микротвердость сплава 25X15K с исходным ( $\alpha_1 + \alpha_2$ )-состоянием образцы деформировали на установке, описанной в работе [3], с углами поворота наковальни  $\varphi = 180, 360, 1080, 1800$  и  $3600^\circ$ . Образцы для деформации вырезали на электроискровом станке в виде пластин толщиной 0,3 мм. Деформацию проводили на наковальнях диаметром 8мм из сплава ВК6 при давлении, превышающем среднюю микротвердость сплава после всех обработок, что позволило исключить проскальзывание между образцом и наковальней. Общее время деформации при  $\varphi = 3600^\circ$  составляло 8 минут.

Степень деформации оценивали по методике, описанной в [4] по формуле:

$$e = \ln(1 + (\varphi * R / h_{iR})^2)^{1/2} + \ln(h_o / h_{iR}), \quad (1)$$

где  $h_o$  - толщина образца перед деформированием;  $\varphi$  - угол поворота подвижной наковальни;  $R$  - расстояние от оси вращения;  $h_o$  - толщина образца перед деформированием;  $h_{iR}$  - толщина образца после деформации на расстоянии  $R$  от центра.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН - 3М на Cu-K $\alpha$  излучении. Тонкую структуру образца исследовали в просвечивающем электронном микроскопе JEM 2000 EX при ускоряющем напряжении 150 кВ на расстоянии около 2мм от центра. Анализ спектра разориентировок

проводили методом обратно рассеянных электронов на электронном микроскопе Hitachi S-4300SE FE-SEM, EBSD система TSL OIM<sup>TM</sup> при ускоряющем напряжении 25 кВ. Измерения коэрцитивной силы проводили в вибромагнетометре в поле 1600кА/м.

Микротвердость определяли на приборе ПМТ - 3 при нагрузке 0,2 кг по результатам не менее 15 измерений. Погрешность измерений, на различных образцах продеформированных с одинаковой степенью деформации составляла не более 5%.

Механические испытания на трехточечный изгиб проводили на динамометре "Инстрон" оснащенном тензометрическим датчиком с максимальной нагрузкой 50 Н. Образцы для испытаний на изгиб вырезали на электроискровом станке и доводили до конечных размеров 1.5x0.15x8 мм путем шлифования и полировки. Изгибные напряжения ( $\sigma$ ) рассчитывали по формуле [5].

$$\sigma = 1.5PL / bh^2 \quad (2)$$

где  $P$  - нагрузка;  $L$  - расстояние между опорами;  $b$  - ширина образца;  $h$  - толщина образца. По рассчитанным значениям предела прочности судили о закономерностях деформационного упрочнения. По величине прогиба до разрушения оценивали пластичность образцов. В первом приближении эта величина тесно коррелирует с предельной деформацией [5].

## I Микроструктура сплава 25X15K

Рассмотрим эволюцию структуры, происходящую в процессе интенсивной пластической деформации кручением с углами поворота наковальни  $\varphi = 180, 360, 1080, 1800$  и  $3600^\circ$ .

Средний размер зерен в исходном недеформированном состоянии, определенный металлографическим методом составил 400мкм. Рентгеноструктурный анализ показал, что в этом состоянии все линии  $\alpha$  фазы расщеплены на два пика, что связано с расслоением  $\alpha$ -твердого раствора на изоморфные  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фазы, когерентно связанные между собой. В результате ИПД ( $\varphi = 3600^\circ$ ), пики интенсивности  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -фаз частично сливаются, что говорит о начале процесса растворения  $\alpha_1$ -фазы в  $\alpha_2$ -матрице, происходит уменьшение относительной максимальной интенсивности пиков, соответствующих более высокому порядку и изменению формы профиля. После деформации с  $\varphi = 1080^\circ$  происходит полное слияние пиков  $\alpha_2$  и  $\alpha_1$  фаз, что свидетельствует о превращении  $\alpha_2$  и  $\alpha_1$  фаз в  $\alpha$ -фазу в результате интенсивной пластической деформации. Дальнейшее увеличение степени деформации ( $\varphi = 3600^\circ$ ), приводит к некоторому уширению пиков  $\alpha$ -фазы.

На рисунке 1 приведены снимки микроструктуры образца деформированного с  $\varphi = 180^\circ$  полученные с двух разных участков, соответствующих сере-

дине радиуса и периферии образца. Как видно из рисунков, на начальной стадии деформация локализуется в полосах, которые начинаются на границах зерен и распространяются в виде параллельных линий внутрь зерен по некоторым основным направлениям. Плотность полос деформации существенно повышается к периферии образца, что согласуется с формулой (1), при этом даже на периферии остаются отдельные области свободные от полос деформации. В образцах с большими степенями деформации выявить исходные зерна не удастся.

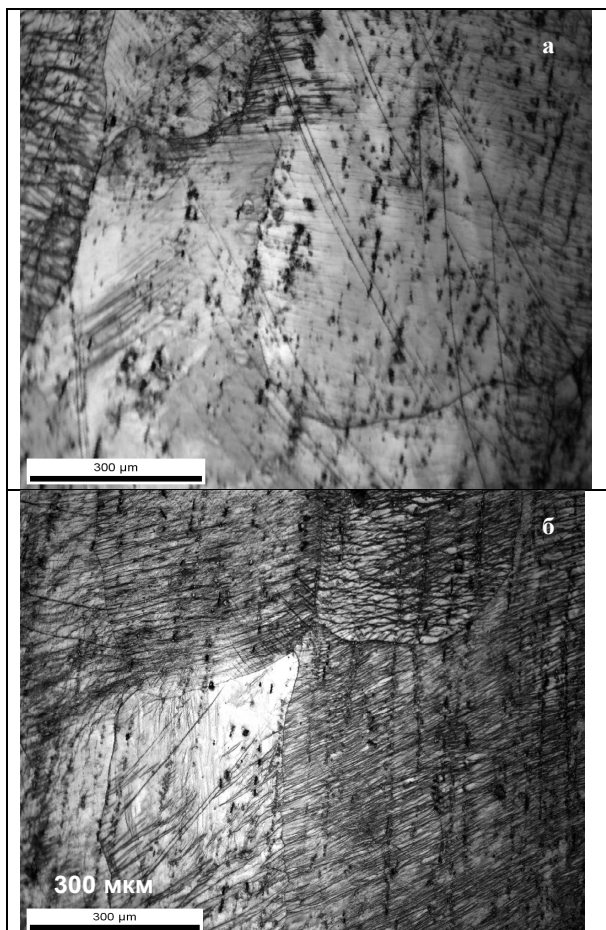


Рисунок 1 - Микроструктура образца деформированного с  $\varphi = 180^\circ$  на участках, расположенных на расстоянии 2 мм (а) и 3,5мм (б) от центра образца

Электронно микроскопический снимок исходного состояния (рисунок 2.а) подтверждает, что структура является двухфазной, и состоит из выделений  $\alpha_1$  фазы в  $\alpha_2$  матрице. На начальной стадии деформации ( $\varphi = 180^\circ$ ) в структуре четко выявляются отдельные полосы деформации с повышенной плотностью дислокаций, в которых, по-видимому, начинается процесс растворения  $\alpha_1$  фазы (рис.2б). На электронограмме, снятой с полосы деформации (рисунок 2в), четко видны фрагменты колец, указывающие на большие азимутальные разориентировки в полосе деформации, а на электронограмме снятой с недеформированной части (рисунок 2г) такой же

площади ( $\sim 0,5 \text{ мкм}^2$ ) рефлексы остаются точечными. Все это говорит о том, что на начальной стадии деформация неоднородна и локализуется в отдельных полосах сдвига. Дальнейшее повышение степени деформации приводит к полному растворению частиц  $\alpha_1$  фазы и формированию однофазной нанокристаллической структуры с ОЦК решеткой и со средним размером зерен порядка 50 нм при  $\varphi = 3600^\circ$ .

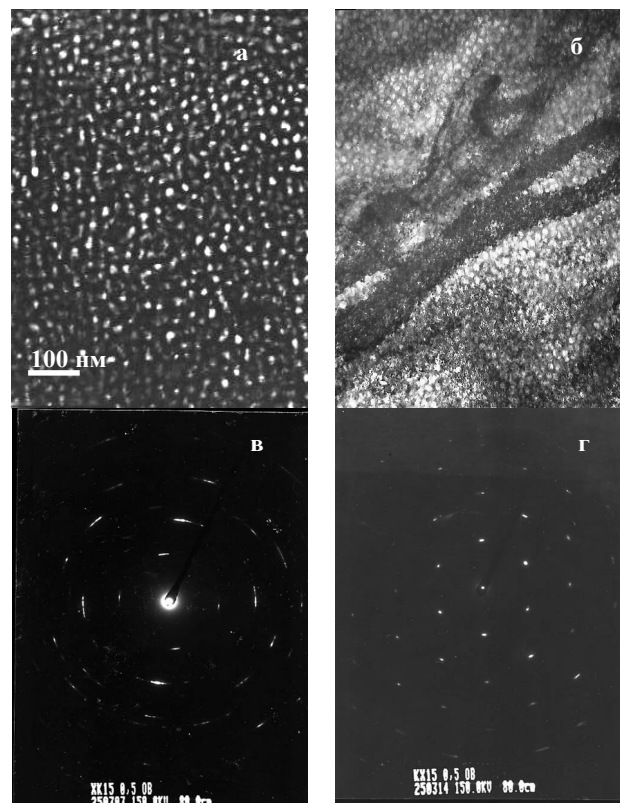


Рисунок 2 - Электронно-микроскопическое изображение образцов сплава 25X15K а) без деформации б) деформация  $\varphi = 180^\circ$ (светлое поле) в) деформация  $\varphi = 180^\circ$  (электронограмма с полосы деформации); г) деформация  $\varphi = 180^\circ$  (электронограмма с недеформированной зоны)

## II Анализ спектра разориентировок

Для получения более детальной картины эволюции структуры на начальных стадиях ИПД был проведен анализ разориентировок зерен на образце деформированном с  $\varphi = 180^\circ$  на участках удаленных от центра на 2 (участок 1) и 3,5 мм (участок 2), что согласно формуле (1) соответствует истинной деформации  $e=3,4$  и  $e=4,0$  соответственно. На рисунке 3 представлены карты с обозначением большеугловых более  $15^\circ$  (жирные, черные), малоугловых более  $2,5^\circ$  (тонкие белые) границ зерен и малоугловых границ менее  $2,5^\circ$ , отмеченных в выделенных зернах оттенками серого цвета, а также распределение углов разориентации субзерен вдоль стрелок, обозначенных в отдельных зернах для двух участков образца.

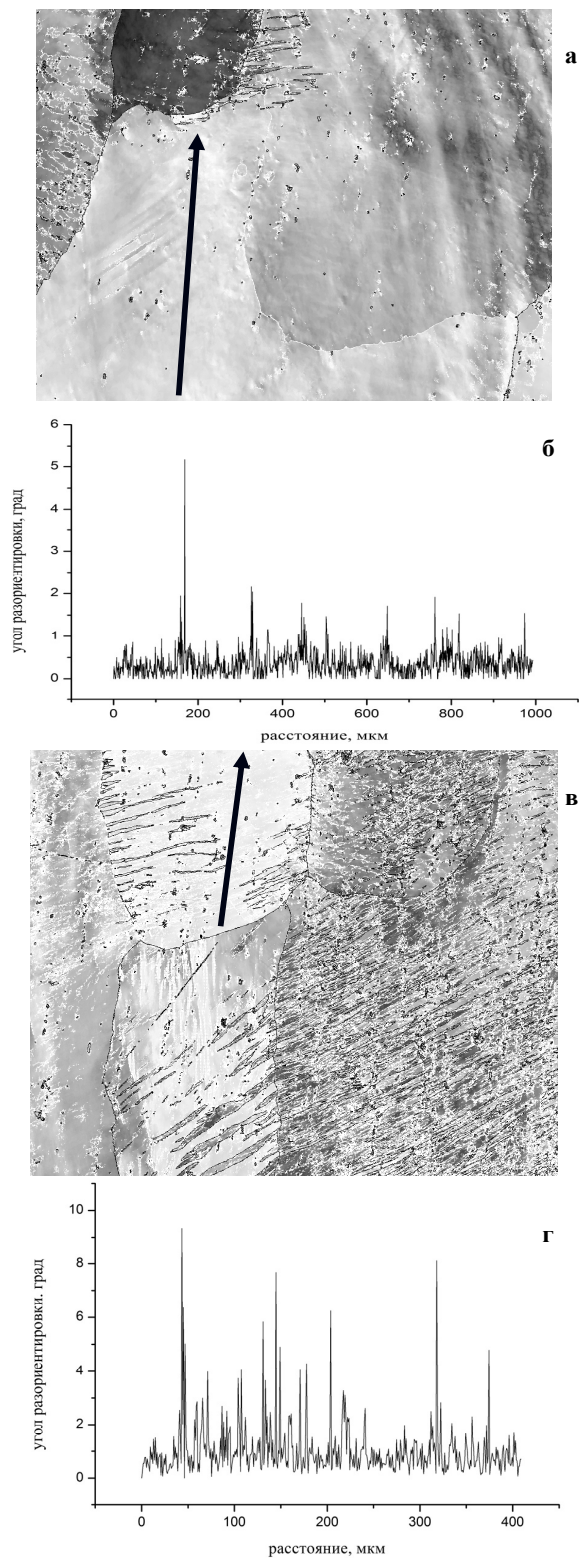


Рисунок 3 - Карты с обозначением малоугловых и большеугловых границ зерен (а, в), а также распределение углов разориентации субзерен (б, г) вдоль стрелок для образца деформированного с  $\varphi = 180^\circ$  на участках расположенных на расстоянии 2 мм (а, б) и 3,5 мм (в, г) от центра образца

По сравнению с недеформированным состоянием, на обоих участках доля высокоугловых границ зерен резко уменьшилась, а доля малоугловых разориентаций значительно выросла, и сформировалась структура смешанного типа. Внутри зерен участка 1, соответствующего середине радиуса наблюдаются в основном малоугловые (менее  $2,5^\circ$ ) разориентации, а также отдельные короткие большеугловые границы вблизи границ исходных зерен (верхняя часть рис. 3а). Распределение углов разориентации (рисунок 3б) вдоль обозначенной на рисунке 3а стрелки показывает, что в данном зерне средняя разориентация между соседними точками составляет  $0,3^\circ$ . Средний размер фрагментов на участке 1, соответствующем середине радиуса составляет 50 мкм. На периферии образца (рисунок 3в) плотность высокоугловых и малоугловых границ внутри исходных зерен существенно выше. Здесь велика доля малоугловых границ более  $2,5^\circ$ . Средний размер фрагментов здесь не превышает 6 мкм, а разориентация между соседними точками (рисунок 3г) вдоль выделенной на рисунке 3в стрелки больше и составляет  $1,04^\circ$ .

### III Микротвердость сплава 25X15K

Для всех деформированных образцов были построены зависимости микротвердости от расстояния от центра образца (рис. 4а).

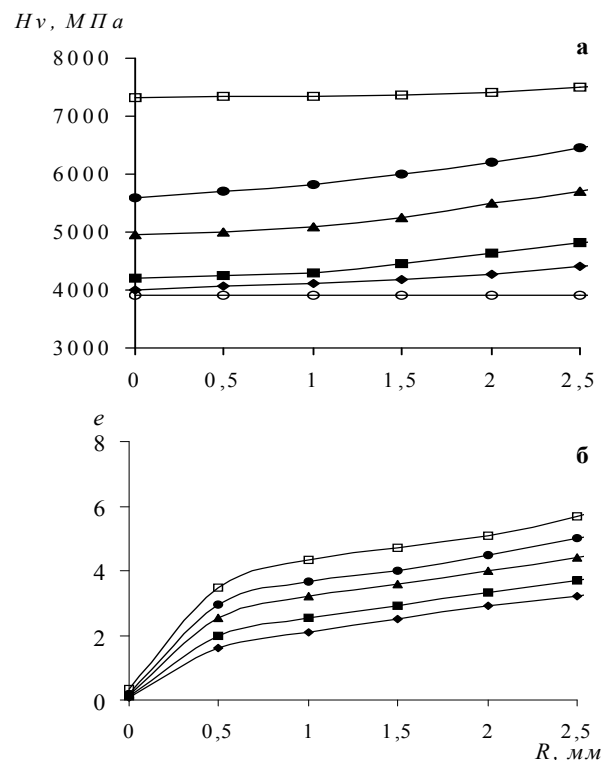


Рисунок 4 - Изменение микротвердости (а) и распределение деформации (б) в зависимости от расстояния от центра образца 25X15K после сдвига под давлением при разных углах поворота наковальни  $\varphi$ :  $\blacklozenge$ - $\varphi = 180^\circ$ ;  $\blacksquare$ - $\varphi = 360^\circ$ ;  $\blacktriangle$ - $\varphi = 1080^\circ$ ;  $\bullet$ - $\varphi = 1800^\circ$ ;  $\square$ - $\varphi = 3600^\circ$   $\circ$ -без деформации

Приведенные результаты показывают, что с увеличением расстояния от центра, микротвердость, плавно возрастает при всех углах поворота наковален. Заметим, что после деформации с углом поворота  $\varphi = 3600^\circ$  практически происходит насыщение по твердости. Кроме того, для всех образцов по формуле (1) были рассчитаны и построены зависимости степени деформации от радиуса образца  $e(r)$  с учетом его толщины (рисунок 4 б). Результаты расчета показывают, что с увеличением расстояния от центра, степень деформации монотонно возрастает при всех углах поворота и одна и та же степень может быть получена на образцах деформированных с различным  $\varphi$  при разных значениях расстояния от центра. По данным измерения  $Hv(r)$  и расчетов  $e(r)$  можно построить кривую упрочнения  $Hv(e)$ .

На рисунке 5 приведены зависимости  $Hv(e)$  для образцов с различным углом поворота наковален  $\varphi$ . Для сравнения образцов, деформированных с разными углами поворота наковальни, анализировали значения микротвердости, полученные на одинаковом расстоянии от центра образца (2 мм). Видно, что точки соответствующие разным углам поворота ложатся на одну кривую только при углах поворота  $\varphi = 180^\circ$  и  $360^\circ$ , а точки соответствующие углам  $\varphi = 1080^\circ$ ;  $1800^\circ$ ;  $3600^\circ$ , образуют прямые с уменьшающимся наклоном, то есть распределение микротвердости по радиусу образцов соответствует распределению деформации при сдвиге под давлением лишь при малых углах поворота наковален.

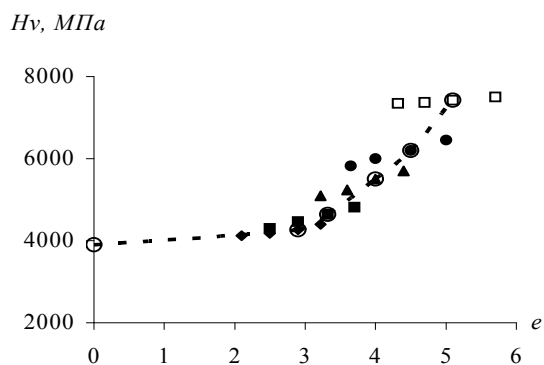


Рисунок 5 - Микротвердость деформированных образцов 25X15K в зависимости от степени деформации ○ - микротвердость, измеренная на  $R = 2$  мм на образцах, деформированных с разными  $\varphi$ ; Микротвердость, измеренная по радиусу ( $R = 1$  мм; 1,5 мм; 2 мм; 2,5 мм) на образцах, деформированных с разным  $\varphi$ : ◆- $\varphi = 180^\circ$ ; ■- $\varphi = 360^\circ$ ; ▲- $\varphi = 1080^\circ$ ; ●- $\varphi = 1800^\circ$ ; □- $\varphi = 3600^\circ$

Это может быть связано с тем, что на начальных стадиях деформации, как показывают рентгеноструктурные исследования, фазовых превращений не происходят. При больших углах поворота наковален время нагружения существенно увеличивается и происходит неизбежный нагрев образца. Как показывают термодинамические расчеты энергии, выде-

ляемой в объеме образцов при их пластической деформации по энергии потока движущихся дислокаций [6], выделение тепла при сдвиге под давлением в образце может достигать 40...180 Дж в зависимости от толщины образца. Это может способствовать активизации фазовых превращений. В нашем случае время деформации образца составляло 8 минут, при этом температура образца повышалась на  $80^\circ\text{C}$ .

Вместе с тем, подобные зависимости  $Hv(e)$  были получены в работе [4] при аналогичной деформации конструкционных сталей 20Г2Р, 30Г2Р, 30ХГСН2А и армко-железа. В работе [4] показано, что точки, соответствующие измерениям микротвердости на образцах, продеформированных с разным  $\varphi$ , ложатся на одну кривую, причем кривая упрочнения для армко-железа имеет больший наклон при малых степенях деформации, а в сталях, наоборот, малый наклон наблюдается до  $e = 2...4$ , а при больших степенях деформации наклон кривой резко увеличивается, то есть ни в одном из исследованных материалов насыщения по микротвердости обнаружено не было. Отличие от результатов, полученных в работе [4], где рассматривались только однофазные материалы, может быть обусловлено протеканием в нашем случае процессов динамического разупрочнения, связанных с растворением частиц  $\alpha_1$  фазы в  $\alpha_2$  матрице и образованием  $\alpha$  твердого раствора ( $\alpha_1 + \alpha_2 \rightarrow \alpha$ ).

#### IV Коэрцитивная сила

Измерения коэрцитивной силы показали, что после деформации с  $\varphi = 3600^\circ$  коэрцитивная сила составляет 13,5 кА/м, что в 3 раза меньше чем в исходном высококоэрцитивном состоянии (40 кА/м). Это также подтверждает рентгеноструктурные данные о формировании после деформации  $\alpha$ -твердого раствора. Необходимо отметить, что это значение в 2,6 раза больше, чем в состоянии  $\alpha$ -твердого раствора, полученном путем высокотемпературной закалки (коэрцитивная сила 5 кА/м), что связано с высокой плотностью дефектов и малым размером кристаллитов в образце после сдвига под давлением.

#### V Механические свойства

На рис.6 показаны механические свойства при испытаниях на изгиб образцов сплава 23X15K в зависимости от угла поворота подвижной наковальни при ИПД. Из рисунка 6а видно, что сплав в исходном состоянии  $\varphi = 0^\circ$ , после термообработки на высококоэрцитивное состояние разрушается на упругом участке нагружения. Образец сплава, подвергнутый ИПД с  $\varphi = 180^\circ$  становится пластичным - величина напряжения текучести ( $\sigma_{т.н.}$ ) составляет 1405 МПа. Последующее увеличение деформации приводит к монотонному росту  $\sigma_{т.н.}$ , максимальное значение  $\sigma_{т.н.}$  при  $\varphi = 3600^\circ$  составляет 2570 МПа.

Из рисунка 6б видно, что зависимость предела прочности ( $\sigma_{в.н.}$ ) от степени деформации также имеет двухстадийный характер. На первой стадии до  $\varphi = 180^\circ$   $\sigma_{в.н.}$  возрастает с 990 до 1620 МПа. На вто-

рой стадии наблюдается плавный рост  $\sigma_{в.и.}$  до 2570 МПа при  $\varphi = 3600^\circ$ .

На рисунке 6в показана зависимость величины прогиба до разрушения ( $h$ ) от степени деформации. Видно, что зависимость  $h$  от степени деформации имеет немонотонный вид. Повышение  $h$  при увеличении деформации до ( $\varphi = 180^\circ$ ), по-видимому, связано с частичным растворением  $\alpha_1 + \alpha_2$  фаз. Последующее увеличение степени деформации до  $\varphi = 360^\circ$  и  $1080^\circ$  приводит к дальнейшему увеличению пластичности – образцы не разрушаются при величине прогиба более 2 мм, что обозначено на графике стрелками.

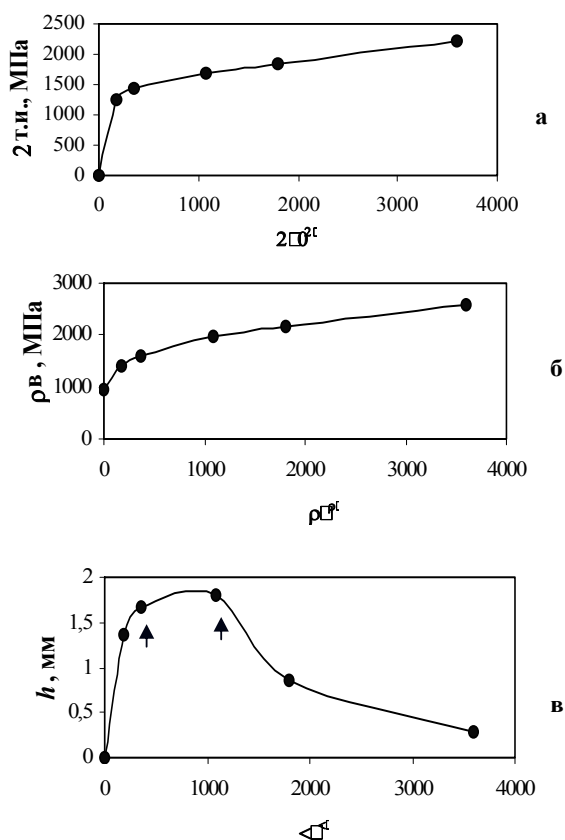


Рисунок 6 - Механические свойства сплава 23X15K при испытаниях на изгиб. Предел текучести ( $\sigma_{т.и.}$ ) (а), предела прочности ( $\sigma_{в.и.}$ ) (б) и прогиба до разрушения  $h$  (в) в зависимости от угла поворота подвижной наковальни  $\varphi$ . ↑ - образцы не разрушившиеся при изгибе

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноструктурный анализ показали, что увеличение пластичности сплава очевидно обусловлено превращением  $\alpha_1 + \alpha_2$  фаз в  $\alpha$ -фазу и формированием смешанной структуры, состоящей из ячеистых участков и областей с субмикроструктурной структурой. Увеличение степени деформации до  $\varphi = 1800^\circ$  и  $3600^\circ$  приводит к плавному снижению величины прогиба до разрушения до 0.9 и 0.35 мм соответственно. ПЭМ исследования показали, что снижение пластичности связано с уменьшением объемной доли ячеистой структуры и формировани-

ем в сплаве однородной нанокристаллической структуры  $\alpha$ -твердого раствора.

Влияние структуры на механические свойства сплава можно объяснить на основании рассмотренной взаимосвязи пластической деформации и разрушения. Отметим, что данные процессы являются конкурирующими, а преобладание одного из них определяется рядом факторов. При этом надо учитывать многофакторность как пластической деформации, так и разрушения. Повышенная по сравнению с исходным состоянием пластичность нанокристаллического сплава, по-видимому, обусловлена исчезновением когерентно связанных  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  фаз в результате полного растворения  $\alpha_1$  фазы в  $\alpha_2$  матрице в процессе ИПД и формирования НК структуры. В этом случае сплав можно рассматривать как обычную сильно наклепанную однофазную структуру.

#### Выводы

2. Показано, что деформация на начальных стадиях локализуется в полосах сдвига, в которых происходит растворение  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ -фаз и формирование пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора. При этом, формируется структура смешанного типа, состоящая из разориентированных фрагментов  $\alpha_1 + \alpha_2$ -фазы, окруженных прослойками  $\alpha$ -твердого раствора. Увеличение степени деформации приводит к формированию пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора с размером зерен около 50 нм.

2. Показано, что микротвердость сплава 25X15K, деформированного до  $\varphi = 3600^\circ$  достигает стадии насыщения, при этом  $H_v$  повышается с 3900 МПа в исходном состоянии до 7420 МПа.

3. Выявлена немонотонность зависимости механических свойств сплава 23X15K от степени деформации в ВКС состоянии. Максимальной пластичностью обладает сплав со смешанной субмикроструктурной и ячеистой структурой. Формирование НК структуры приводит к снижению пластичности.

#### Литература

1. Сергеев В.В., Булыгина Т.И. Магнитотвердые материалы. М.: Энергия, 1980.
2. Корзников А.В., Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А. // Физическая мезомеханика – 2006. - Т.9. - № S1. - С.71-74..
3. Кузнецов Р.И., Быков В.И., Чернышев В.П. и др. Пластическая деформация твердых тел под давлением. - Препринт 4/85. - Свердловск: ИФМ УНЦ АН СССР, 1985.
4. Дегтярев М.В., Т.И. Чашухина, Л.М.Воронова, Л.С.Давыдова, В.П. Пилогин // ФММ. - 2000. - Т. 90. - № 6. - С. 83-90.
5. Попов А.А., Пышминцев И.Ю., Демаков С.Л. и др. Формирование структуры и свойств технически чистого титана с нанокристаллической структурой после деформирования и последующего нагрева // ФММ. - 1997. - № 5. - С. 127 – 133.
6. Шоршоров М.Х., Корзников А.В. Кинетика структурообразования в стали У12А с различной исходной структурой при интенсивной пластической деформации на наковальнях Бриджмена // Материаловедение. – 2002.- № 1.- С. 37 - 39.

## ЗНАКОПЕРЕМЕННЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ОБРАЗЦАХ СТАЛИ 110Г13Л

Ю.В. Паничкин, П.С. Колесников

АО «Востокмашзавод», г. Усть-Каменогорск e-mail: kveglis@list.ru

Эффект Холла был открыт в 1879 г. и с тех пор хорошо изучен для ферромагнитных материалов. Целью данной работы является исследование эффекта Холла в образцах стали 110Г13Л, известной как антиферромагнитный инвар [1]. Трудность изучения заключается в том, что эффект Холла исследовался в стали, обладающей неоднородной кристаллической и магнитной структурой. Неоднородности обусловлены наноразмерной пластинчатой структурой зон сдвиговой деформации (статья В.А. Бондарцева в сборнике). Известно, что в ферромагнетике сумма атомных моментов  $M$  в каждой элементарной решетке отлична от нуля, а в антиферромагнетике – равна нулю. О совокупности атомов в кристаллической решетке, обладающих одинаковыми значениями  $M$ , говорят как о магнитной подрешетке.

Очевидно, что антиферромагнетик содержит по крайней мере две подрешетки со взаимно антипараллельными и равными по величине значениями  $M$ . Ферромагнетики рассматривают как нескомпенсированные антиферромагнетики (у них магнитные моменты атомов не скомпенсированы). Согласно предыдущим нашим исследованиям, сталь 110Г13Л обладает фрустрированной магнитной структурой, представляющей собой связанную систему магнитных кластеров [2]

Образцы аустенитной стали 110Г13Л изготовлены на АО ВОСТОКМАШЗАВОД по стандартной технологии. Длина образца 62 мм, ширина 3мм, толщина 0,3 мм, что соответствует требованиям эксперимента. Схема измерения параметров эффекта Холла представлена на рисунке 1.

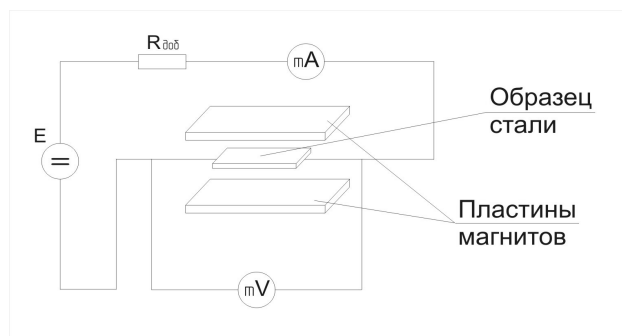


Рисунок-1- Схема измерения нормального эффекта Холла в образцах стали 110Г13Л

Показанная установка позволяла регулировать как ток в цепи, так и величину магнитного поля при помощи специальных перемычек. Сопротивление образца при замере прибором оказалось 0,3 Ом. Оно не менялось в процессе эксперимента. Это позволило определить удельное сопротивление стали и ряд других характеристик. Удельное сопротивление оказалось равным  $150 \cdot 10^{-8}$  Ом·м, что ставит данную

сталь в ряд металлов с высоким удельным электрическим сопротивлением. Процесс замера напряжения проиллюстрирован на рисунке 2. Измерения проводили на боковых гранях гальванометром М2032, параметры которого  $R_k = 360 \text{ Ом}$ ,  $R_f = 21 \text{ Ом}$  и микровольтамперметром М253 магнитоэлектрической системы. Величину тока определяли миллиамперметром в каждом случае. Плотность тока в образце составила  $3,0 \text{ А/мм}^2$  при напряжении питания схемы 50 В,  $5,9 \text{ А/мм}^2$  при 100 В и  $8,3 \text{ А/мм}^2$  при 150 В.

Важной величиной является количество носителей заряда в образце. Оценки показали плотность электронов  $54 \cdot 10^{20}$  при средней их скорости  $9,6 \cdot 10^{-3}$  и времени между столкновениями электронов  $2,2 \cdot 10^{-9}$  с.

Процесс замера потенциала на других гранях образца стали 110Г13Л проводился гальванометром и милливольтметром.

Схема измерений показана на рисунке 2, на котором для удобства показаны только силовые линии магнитного поля.

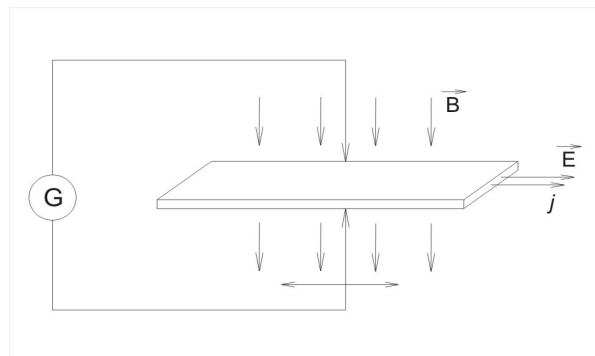


Рисунок 2 - Схема измерения аномального эффекта Холла в образцах стали 110Г13Л

При подаче напряжения в цепь на боковых гранях образца появлялся потенциал, т.е. в образце возникло поперечное электрическое поле, за счет которого электроны отклоняются от прямолинейного движения. При подключении электродов гальванометра к противоположным сторонам образца его стрелка отклонялась. Такая схема не менялась, изменялись величины напряжения и тока при изменении напряжения питания цепи.

При измерении эффекта Холла образец помещали между двумя магнитами при расстоянии 3,5 см, при этом  $U = 0,02 \text{ В}$  и  $I = 0,05 \text{ А}$ . Потенциал на пластине составил 21 мВ, холловский - (0,02-0,06) мВ. Эти данные позволяют рассчитать магнитосопротивление и холловское сопротивление:  $R_{\text{mag}} = 420 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$  и  $R_x = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$ .

При  $U = 0,03 \text{ В}$  и  $I = 0,14 \text{ А}$ :  $R_{\text{mag}} = 170 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$

$R_x = 0,21 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$

При  $U = 0,04 \text{ В}$  и  $I = 0,15 \text{ А}$ :  $R_{\text{mag}} = 180 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$

$$R_x = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$$

При  $U = 0,05 \text{ мВ}$  и  $I = 0,16 \text{ А}$ :  $R_{\text{маг}} = 218 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$

$R_x = 0,56 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}$ , весь потенциал  $35 \text{ мВ}$ ,  $U_x = 0,09$ .

Магнитное поле не влияло на параметры цепи, менялись лишь показания потенциала на боковых гранях. Наблюдался классический эффект Холла. Удалось обнаружить эффект Холла, когда образец находился в поле одной пластины магнита. Схема эксперимента оставалась прежней, только образец стали находился в поле магнита. При  $U = 0,02 \text{ В}$  и  $I = 0,05 \text{ А}$ , весь потенциал составил  $12,8 \text{ мВ}$ , потенциал Холла -  $0,03 \text{ мВ}$ .

Значения магнитного и холловского сопротивления характеризуют аномальный эффект. Наблюдался эффект Холла в отсутствии магнитного поля. Параметры эксперимента можно увидеть в таблице.

Из экспериментов видно, что увеличение значения электрического поля приводит к увеличению потенциала эффекта Холла. Также наряду с увеличением потенциала Холла возрастает величина магнитного сопротивления.

В итоге можно считать, что стали 110Г13Л присущи три вида эффекта Холла: один классический и два аномальных. Аномальные эффекты наблюдаются как с одним магнитом, так и без внешнего магнитного поля. Аномальный эффект без внешнего магнитного поля описан в литературе, а эффект с одним магнитом нам не известен.

#### Литература

1. Седов, В.Л. Антиферромагнетизм гамма железа. Проблема инвара. // М.: НАУКА, 1987.
2. Хёрд К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // Успехи физических наук // 1984. – Т. 142. – Вып.2. – С. 331–355.

Таблица - Экспериментальные значения измерений

Параметры	U, В	I, А	U <sub>полн.</sub> , мВ	U <sub>х.</sub> , мВ	R <sub>маг.</sub> , Ом * 10 <sup>-3</sup> , Ом	R <sub>х.</sub> * 10 <sup>-3</sup> , Ом
Классический эффект Холла (пластины с двух сторон)	0,02	0,05	21,0	0,02	420	1,2
	0,03	0,14	24,0	0,06	170	0,21
	0,04	0,15	27,0	0,07	180	0,4
	0,05	0,16	35,0	0,09	218	0,56
С одним магнитом	0,02	0,05	12,8	0,03	256	0,6
	0,03	0,09	20,7	0,05	230	0,55
	0,04	0,11	31,6	0,09	287	0,82
	0,05	0,15	38,2	0,09	255	
Без магнитного поля	0,02	0,09	9,4	0,02	104,4	0,22
	0,03	0,1	19,9	0,05	199	0,5
	0,05	0,12	26,9	0,07	224	0,58
	0,06	0,15	32,4	0,09	216	0,6



## КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ $Fe_{86}Mn_{13}C$

Л.И. Квеглис, М.Н. Волочаев, М.С. Рахимова, А.В. Джес, О.С. Букина, Ф.М. Носков  
Сибирский Федеральный Университет, e-mail: kveglis@iph.krasn.ru

### I. Аннотация

В работе представлены результаты расшифровки картин дифракции электронов, полученные от пленок сплава  $Fe_{86}Mn_{13}C$ , обладающего знакопеременным термоэлектрическим эффектом. Показано, что мартенсит деформации, обнаруженный в пленках, имеет аналогичную структуру, характерную для сплава  $Fe_{86}Mn_{13}C$ . Предлагается модель структурообразования мартенсита деформации в виде самоорганизации кластеров при переходе ГЦК-ОЦК структур под воздействием криомеханической обработки. Неоднородная кластерная структура обуславливает эффекты магнитного последствия в исследуемых материалах.

### II. Введение

Известно, что перемещения атомов при мартенситных превращениях в сплавах могут проходить по нескольким схемам [1,2]. В этом случае кристаллическая решетка исходной фазы когерентно переходит в решетку конечного продукта как при прямом, так и при обратном превращении. Основные схемы ориентационных соотношений исходной и конечной фаз при мартенситных превращениях представлены в работах [1,2]. В нашей работе предлагается трех-

мерная кластерная модель структурной перестройки при мартенситных превращениях на примере сплава  $Fe_{86}Mn_{13}C$ . Предложенная модель позволяет получить практически все, известные в литературе ориентационные соотношения между исходной фазой и продуктом твердофазного превращения.

### III. Методики

Для исследования мартенситных превращений нами использованы пленки сплава  $Fe_{86}Mn_{13}C$ . В сплаве такого состава нами ранее обнаружен знакопеременный термоэлектрический эффект [3].

Пленки  $Fe_{86}Mn_{13}C$  были получены методом термического вакуумного осаждения на установке ВУП-4 при давлении  $10^{-5}$  мм. рт. ст. на подложки из стекла и NaCl. Далее пленки отделяли от подложки и исследовали их структуру методом просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции на приборах ПРЭМ – 200 и (JEM - 2100). Для изучения магнитных свойств пленок использовался метод крутящих моментов на магнитометре и индукционный метод построения петель гистерезиса с помощью феррометра.

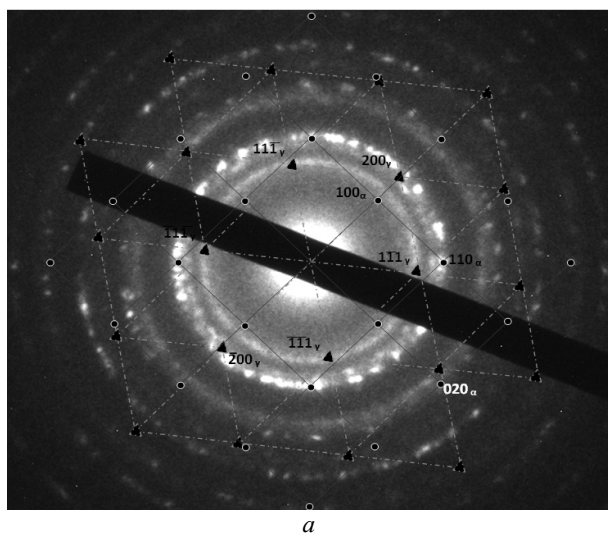
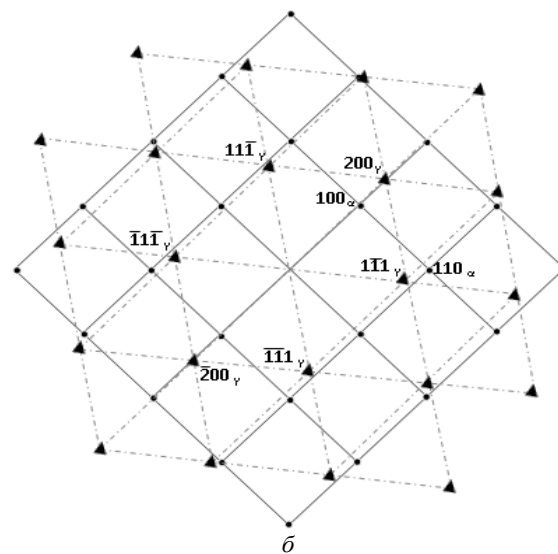


Рисунок 1 - Картина микродифракции электронов, полученная от пленки сплава  $Fe_{86}Mn_{13}C$ , (а) и схема ее расшифровки (б).

### IV. Результаты и их обсуждения

На рисунке 1 приведена картина микродифракции электронов, полученная с пленки сплава  $Fe_{86}Mn_{13}C$ . Из расшифровки следует, что в пленке содержатся мелкодисперсные кристаллиты аустенитной и мартенситной фаз. С помощью двух плоских сеток нами проведена индексация фаз и установлены ориентационные соотношения кристаллитов аустенита и мартенсита.



Треугольная сетка соответствует ориентации ГЦК-фазы аустенита осью зоны [110], квадратная сетка соответствует ориентации ОЦК-фазы мартенсита осью зоны [001]. Соответствующие плоскости совпадают с плоскостью чертежа, как это показано на рисунке 1,б. При этом направление [022] ГЦК решетки параллельно направлению [020] ОЦК решетки.

Подобная картина представлена в работе [2]. Авторами этой работы исследованы утонченные образ-

цы массивного сплава  $Fe_{21.7}Mn_{14.5}Al$ . Ими обнаружена когерентно связанная аустенитно-мартенситная смесь фаз. В этой же работе представлена таблица известных ориентационных соотношений когерентно связанных кристаллитов аустенита и мартенсита.

Полученные нами и авторами [2] ориентационные соотношения мы предлагаем рассмотреть с позиции кластерного структурообразования. Такой подход позволяет получить практически все известные ориентационные соотношения при мартенситных превращениях кубических фаз.

На электроннограмме (рис.1, *a*) присутствует дифракционное кольцо, соответствующее плоскости (100) ОЦК-решетки. В этом случае рефлекс (100) является сверхструктурным, а параметр элементарной ячейки такой ОЦК-решетки будет удвоенным относительно известной ОЦК-решетки для сплавов на основе  $\alpha$ -железа.

На рисунке 2 показаны трехмерные компьютерные модели атомной структуры когерентно связанных фаз. На рисунке 2, *a* показана сборка из двух

тетраэдров и одного октаэдра, которая соответствует структурному модулю ГЦК решетки [4]. Такой модуль фактически является элементарной ячейкой ГЦК-решетки. На рисунке 2, *б* показано сечение модуля ГЦК решетки плоскостью (110). Такое сечение состоит из четырех одинаковых равнобедренных треугольников. Два равнобедренных треугольника являются сечением октаэдра плоскостью (110) и два сечениями двух тетраэдров плоскостью (110). Такими треугольниками сформирована треугольная сетка, показанная на рисунке 1, *б*.

На рисунке 2, *в* представлен ромбический икосаэдр, составленный из тетраэдрических симплексов ОЦК решетки, полученных сечением кубической решетки плоскостями типа (110) [4]. Фрагмент данной сборки может быть совмещен с ребром октаэдра ГЦК модуля, как это показано на рисунке 2, *г*. При этом половина сборки относится к ГЦК модулю, а другая половина является фрагментом ОЦК решетки.

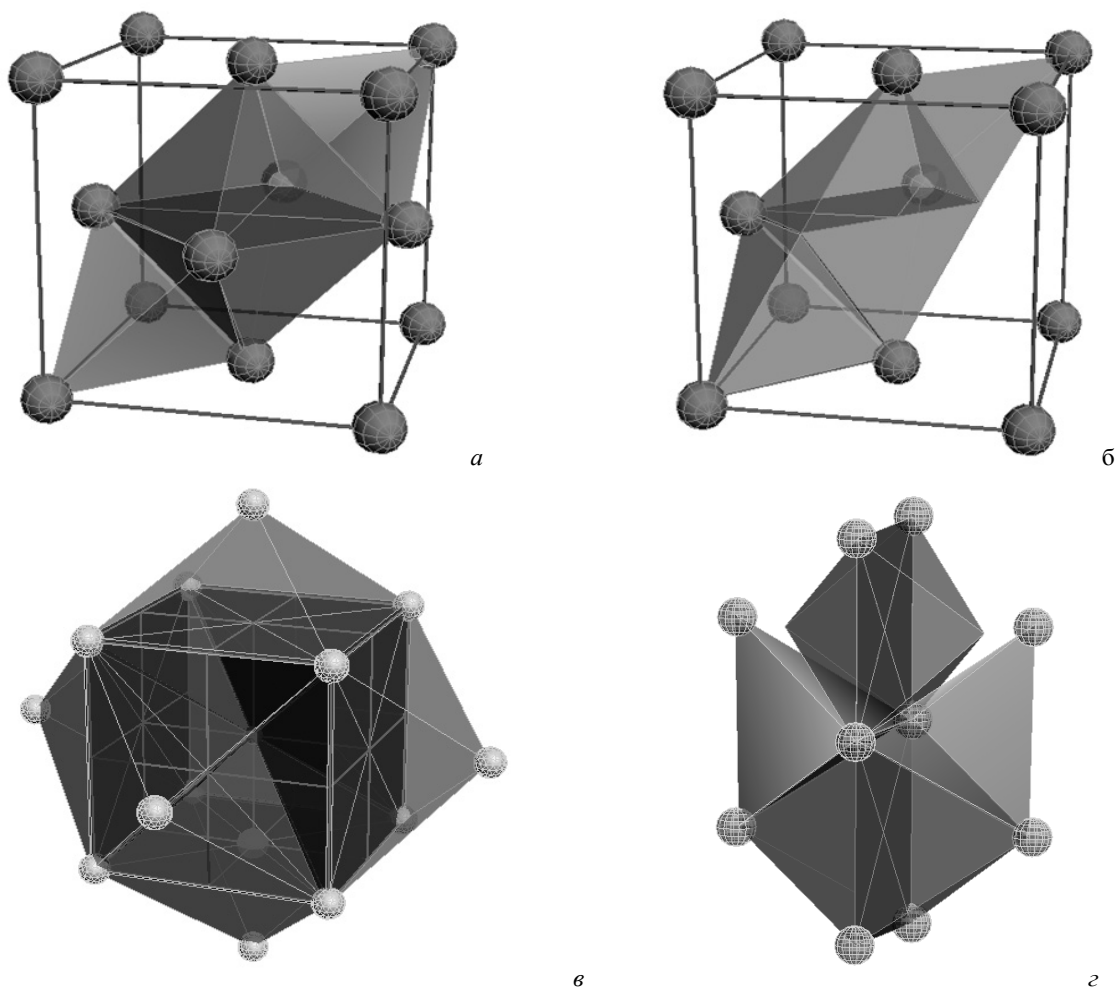


Рисунок 2 - Компьютерные модели трехмерных кластеров, сделанные в среде 3ds Max

Трехмерное представление ориентационного соотношения ГЦК и ОЦК решеток совпадает с расчетом экспериментальной электрограммы от пленки  $Fe_{21.7}Mn_{14.5}Al$ , показанным на рисунке 1, б. Небольшое рассогласование при наложении треугольных и квадратных сеток обусловлено переключением химических связей ГЦК-ОЦК при наложении треугольных граней ГЦК-тетраэдра и ОЦК- сборки (рисунки 2, г). Это согласуется с положениями, высказанными в работах [4,5]. Удвоение периода ОЦК-решетки является результатом такого переключения химических связей, которое, в свою очередь, инициируется механическим воздействием на кристаллическую решетку аустенита при криомеханической обработке.

Предложенная модель хорошо описывает все известные схемы ориентационных соотношений: Курдюмова-Закса, Питча и др. [1,2]. Поскольку при детальном рассмотрении ряда векторов в ГЦК и ОЦК решетках мы можем обнаружить их совпадения в пределах четырех межатомных расстояний. Например, вектор [111] ГЦК-решетки может быть параллелен вектору [110] ОЦК-решетки, или вектор [110] ГЦК-решетки параллелен вектору [001] ОЦК-решетки.

Предложенная трехмерная модель ориентационных соотношений позволяет объяснить переход коллектива из нескольких тысяч атомов из одной фазы в другую, путем кооперативных сдвигов и поворотов. При этом повороты могут осуществляться в различных направлениях.

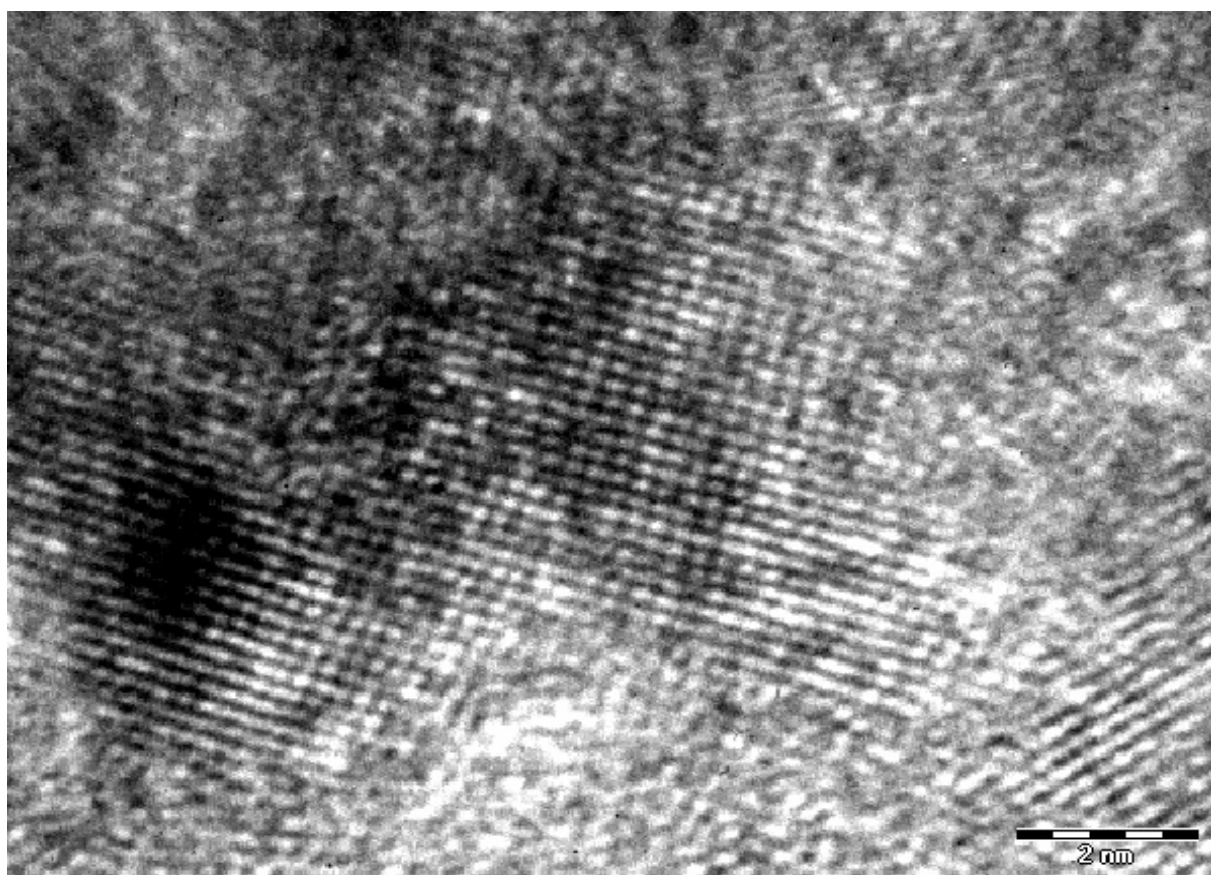


Рисунок 3 - Изображение в высокоразрешающем электронном микроскопе кластерной структуры пленки сплава  $Fe_{86}Mn_{13}C$ .

На рисунке 3 представлено электронно-микроскопическое изображение пленки  $Fe_{86}Mn_{13}C$  высокого разрешения. Мы видим когерентную связь двух соседних кластеров. Каждая атомная плоскость одного кластера переходит в атомную плоскость другого кластера.

В левом нижнем углу изображения видна темная область. Если на этой области сфокусировать пучок электронов, то через несколько секунд такая область приобретает полосчатый контраст, как это показано на рисунке 4. Такой контраст сложно интерпретировать как муаровый узор, поскольку размер области

невелик. Кроме того, темный цвет создается не перепадом амплитуды, а как фазовый контраст, то есть магнитный кластер отклоняет электронный пучок. В результате вокруг темной области, где недостаток электронов, создаются светлые зоны, где, соответственно, избыток электронов.

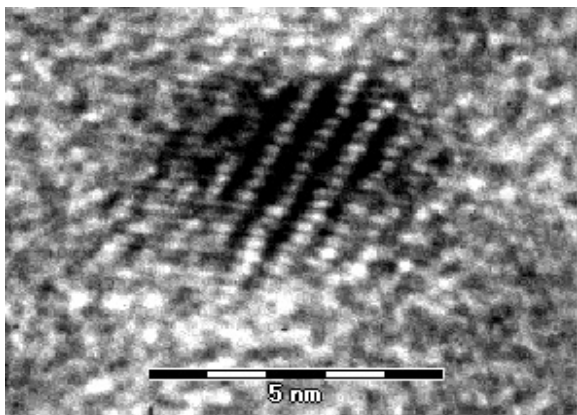


Рисунок 4 - Изображение в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе магнитного кластера пленки  $Fe_{86}Mn_{13}C$ , подвергнутой криомеханической обработке в жидком азоте.

На когерентную связь отдельных структурных элементов пленки указывает свойство магнитной анизотропии. На рисунке 5 показана кривая крутящих моментов, снятая в крутильном магнитометре с чувствительностью  $3,76 \cdot 10^{-4}$  Дж в поле с напряженностью 1 кЭ. Кривые крутящих моментов свидетельствуют о том, что намагниченность пленки имеет ярко выраженную анизотропию. Кроме того имеет ярко выраженный анизотропный гистерезис.

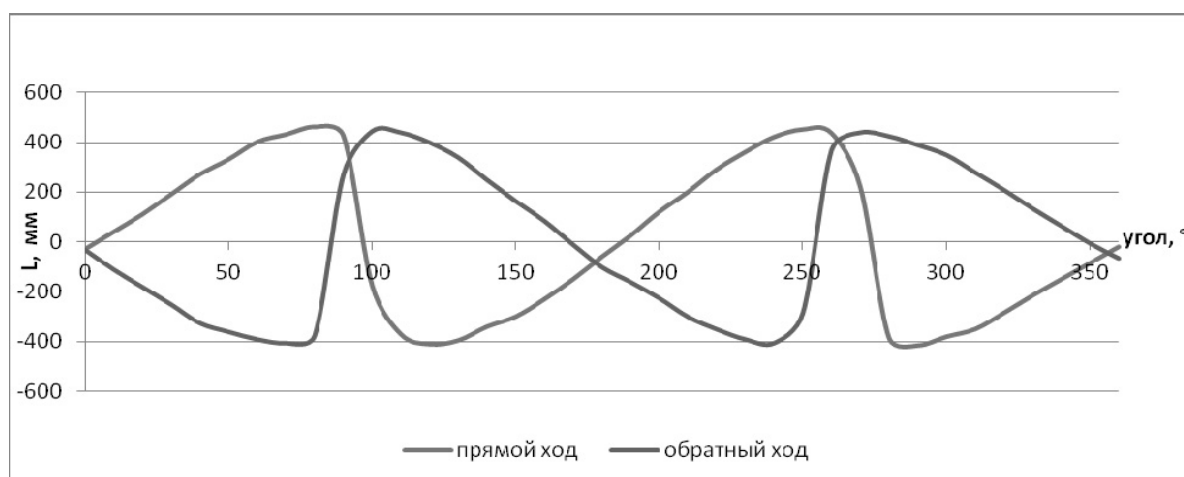


Рисунок 5 - Кривые крутящих моментов, полученные от пленок  $Fe_{86}Mn_{13}C$  в крутильном магнитометре.

#### V. Выводы:

- исследованы структура и магнитные свойства пленок  $Fe_{86}Mn_{13}C$ .
- обнаружена когерентная связь аустенитно-мартенситной структуры.
- предложена трехмерная кластерная модель мартенситного превращения, описывающая известные ориентационные соотношения фаз при мартенситных переходах.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории «ИРГЕТАС» Восточно-Казахстанского технического университета и заводской лаборатории АО «Востокмашзавод» за помощь в выполнении работы.

#### Литература

1. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. / М., «Металлургия». - 1973. - 584 с.
2. Yifeng Liao, Fanling Meng, Ian Baker. // Philosophical Magazine. - Vol. 91. - Iss. 27. - 2011.
3. Kveglis L.I., Abylkalykova R.B., Semchenko V.V., Volochaev M.N. The variable thermoelectric Effect in magnetic viscosity Alloy  $Fe_{86}Mn_{13}C$ . // VII International Conference on Mechanochemistry and Me-

chanical Alloying INCOME 2011, August 31-September 3. - 2011. - Herceg Novi.

4. Бульёнков Н.А., Тытик Д.Л. Модульный дизайн икосаэдрических металлических кластеров // Известия РАН (сер хим.). - 2001. - №1 - С. 1 - 19.

5. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н. Методы разделения быстрых и медленных движений атомов как основа анализа динамической структуры наночастиц // Российские нанотехнологии. 2010. - Т. 5.- № 11-12.- С. 92 - 97.

## ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В СТАЛИ 110Г13Л

В.Е. Соколовский<sup>1</sup>, Л.И. Квеглиц<sup>1</sup>, А.К. Томилин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, 070010 г. Усть-Каменогорск, ул. 30-й Гвардейской дивизии, 34, e-mail: vovanvip666@mail.ru

<sup>2</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, 070010 г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19, e-mail: aktomilin@gmail.com

Целью работы является исследование гальваномагнитных эффектов в стали 110Г13Л, подвергнутой длительными ударными механическими воздействиями.

В настоящее время бурно развивающаяся наука спинтроники требует новых материалов, обладающих необходимыми параметрами, технологичностью получения и низким показателем экономических затрат. Поскольку сталь (сплав) 110Г13Л обладает набором уникальных электрических и магнитных свойств и является дешёвым материалом необходимость изучения этой стали как материала для спинтроники очевидна.

Магнетосопротивление – это гальваномагнитный эффект характеризующий изменение электрического сопротивления материала в магнитном поле. В общем случае можно говорить о любом изменении тока через образец при одном и том же приложенном напряжении в процессе изменения магнитного поля. Все вещества в той или иной мере обладают магнетосопротивлением.

### Материал исследования

В качестве объекта исследования была выбрана конструкционная сталь 110Г13Л (Mn-11.5-15.0%, Si-0.80-1.00%, Cr-1.00%, Ni-1.00%, Cu-1.00%, Fe-ост.) изготовленная на АО “Востокмашзавод”. В работе использованы образцы размером 32\*9\*9мм после ударных испытаний в маятниковом копре.



Рисунок 1 - Образец стали Гадфильда

Сталь 110Г13Л обладает уникальными свойствами:

- Высокая ударная вязкость  $300 \text{ кДж} / \text{см}^2$ ;
- Инварный эффект;
- Низкая теплопроводность;
- Высокая теплоёмкость;
- Эффект Портивена-Ле Шателье.

### Методы исследования

Образцы стали 110Г13Л помещались в магнитное поле напряжённостью от 0 до 8000 А/м, созданное соленоидом.

Сопротивление образцов составляет порядка  $10^{-4} \text{ Ом}$ , поэтому в работе использовался двойной мост, диапазон измерений которого от  $10^{-6}$  до  $10^2 \text{ Ом}$ . Сопротивление образцов рассчитывалось по формуле:

$$R_x = \frac{R_N R_1}{R_2},$$

где  $R_x$  — искомое сопротивление;  $R_N$  — показания магазина сопротивления;  $R_1, R_2$  — известное образцовое сопротивление

Изучение микроструктуры проводилось на оптическом микроскопе NEOFOT-21.

### Результаты исследования

Гальваномагнитные эффекты измерялись в поперечном магнитном поле (силовые линии магнитного поля перпендикулярны току).

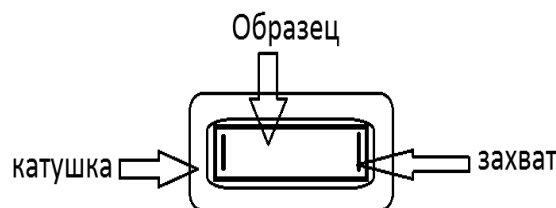


Рисунок 2 - Блок-схема измерения

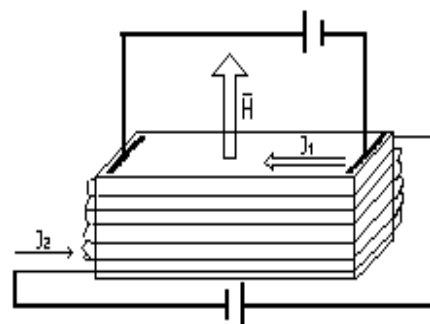
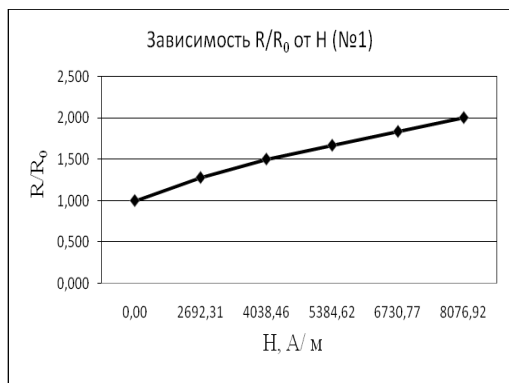


Рисунок 3. Схема измерений

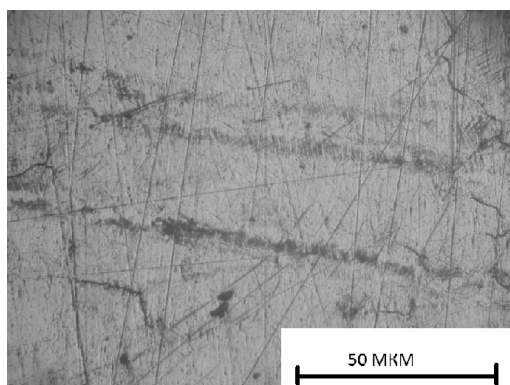
Здесь  $\vec{H}$  – напряжённость магнитного поля катушки,  $J_1$  – ток протекающий по образцу,  $J_2$  – ток в катушке.

На рисунках 4,5 и 6 приведены зависимости  $R/R_0$  от напряженности магнитного поля  $\vec{H}$  в ка-

тушке. Установлена практически линейная зависимость сопротивления от напряженности магнитного поля приложенного к образцам. Здесь  $R$  – сопротивление образца при наложении поля,  $R_0$  – сопротивление образца без наложения поля.

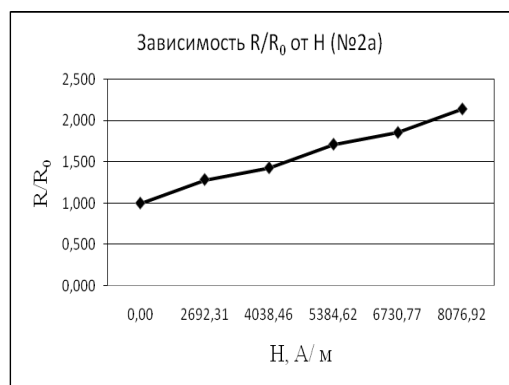


а)

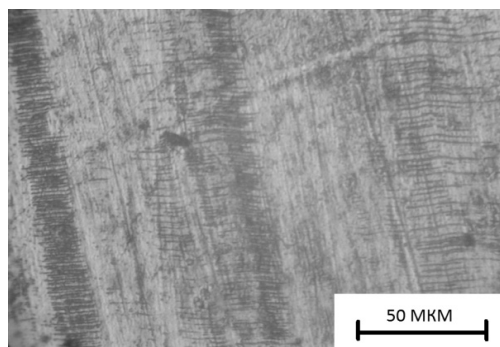


б)

Рисунок 4 - а) Зависимость  $R/R_0$  от напряженности магнитного поля после ударного нагружения образца №1; б) поверхность шлифа образца №1 после ударного нагружения



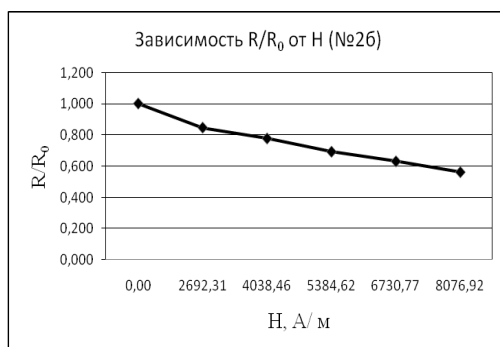
а)



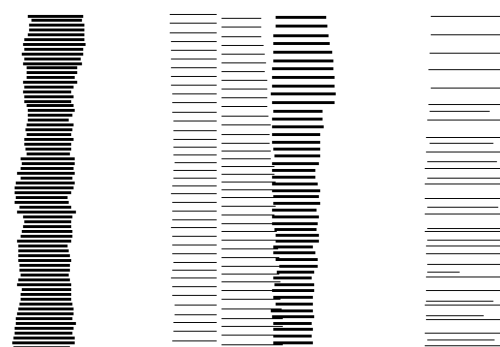
б)

Рисунок 5 - а) Зависимость  $R/R_0$  от напряженности магнитного поля после ударного нагружения образца №2; б) поверхность шлифа образца №2 после ударного нагружения

При повороте образца в магнитном поле на  $180^\circ$  наблюдается отрицательное магнетосопротивление, т.е. сопротивление образца линейно уменьшалось при увеличении магнитного поля (рисунок 6а).



а)



б)

Рисунок 6 - а) Зависимость  $R/R_0$  от напряженности магнитного поля после ударного нагружения; б) схема микроструктуры образца №2 после ударного нагружения (чёрные полосы - мартенсит деформации, белая фаза – аустенит).

Аналогичные картины но на другом масштабном уровне наблюдали авторы работы [1].



Рисунок 7 - Электронные микрофотографии дислокационной структуры закаленной аустенитной стали. Показано зарождение линзовидных кристаллов в местах скопления дислокаций  $\times 55000$

В отличие от известных картин (полосы мартенсита являются сплошными), в образце №2 они являются прерывистыми, состоящими из микрополос. Здесь широкие полосы образуются в результате прохождения продольной составляющей волны деформации, а узкие поперечные полосы являются результатом действия её поперечной составляющей. Такой характер полос сдвиговой деформации можно связать с тем что, в твердом теле могут быть волны обоих сортов. Во-первых, там распространяются волны сжатия, аналогичные звуку в воздухе, и, во-вторых, волны сдвига. Волна сдвига может быть поляризована в любом направлении [2].

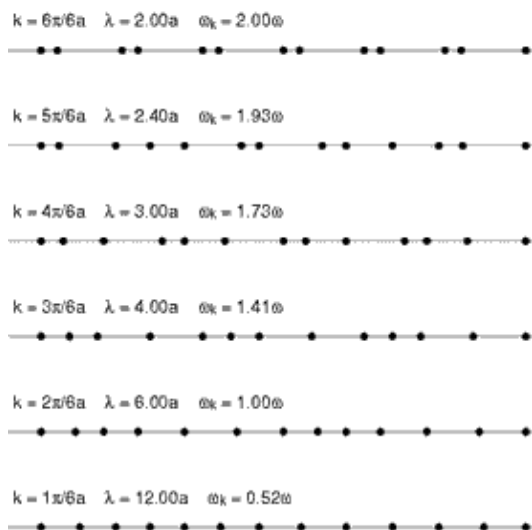
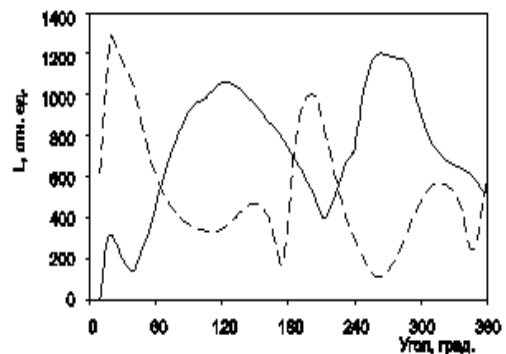


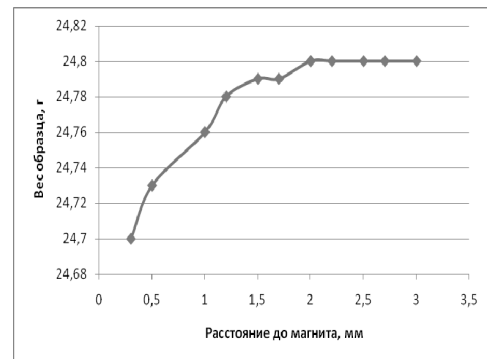
Рисунок 8 - Схема зависимости вида упругих волн от длины волн

Под действием механических напряжений магнитные свойства большинства ферромагнитных материалов изменяются настолько значительно, что

механические напряжения наряду с напряженностью магнитного поля и температурой могут считаться одним из основных факторов, влияющих на магнитные свойства вещества. Например, у одних материалов проницаемость в слабых полях под действием растягивающего усилия, равного  $10 \text{ кг/мм}^2$ , возрастает в 100 раз, у других падает и, наконец, у третьих (например, у железа) она возрастает в слабых полях и падает в сильных. Изменение формы и размеров тела при намагничивании называется магнитоупругим эффектом или эффектом Виллари [3]. Данный эффект наблюдается в неоднородной магнитоупорядоченной структуре стали 110Г13Л, подвергнутой динамической нагрузке. На рисунке 9 приведены зависимости свидетельствующие о магнитной неоднородности структуры стали Гадфильда.



а)



б)

Рисунок 9 - Проявления магнитной неоднородности в образцах стали Гадфильда.

а) Зависимость крутящего момента  $L = MN \sin \theta$  от угла кручения  $\theta$ . Сплошная линия иллюстрирует вращение образца по часовой стрелке. Пунктирная - против часовой стрелки.

б) зависимость крутящего момента  $L(M)$  от времени.

В современной теории магнетизма магнитоупругую рассматривают как результат проявления основных типов взаимодействий в ферромагнитных телах: электрического обменного взаимодействия и

магнитного взаимодействия. В соответствии с этим возможны два вида различных по природе магнито-стрикционных деформаций кристаллических решёток: за счёт изменения магнитных сил (диполь-дипольных и спин-орбитальных) и за счёт изменения обменных сил.

Меняя направление внешнего магнитного поля мы не можем сразу изменить внутреннее магнитное поле, поскольку образцы со структурой, приведённой на рисунке 6б, обладают большим магнитным гистерезисом. Это означает, что намагниченность образца существенно отстаёт от направления приложенного внешнего поля. Это может повлиять на длину свободного пробега электрона.

Спин-поляризованный транспорт в твердотельных веществах, в частности в гетероструктурах ферромагнетик-парамагнетик или ферромагнетик-антиферромагнетик может быть реализован как одноэлектронный квантовый интерференционный эффект. Подобные эффекты могут приводить как к дополнительному рассеянию носителей (что уменьшает проводимость), так и к оперативному когерентному движению (увеличение проводимости):

$$l_x \approx l \cos \varphi \approx l \left( 1 - \frac{\mu^2 B^2}{2} \right),$$

где,  $l_x$  – длина свободного пробега электрона,  $\mu$  – подвижность заряженных частиц.

В стали 110Г13Л под воздействием ударных нагрузок образуется структура ферромагнетик-антиферромагнетик. Возникает контактная разность потенциалов между различными фазами материала, расположенными в виде параллельных друг к другу пластин, проходящих через зерно.



Рисунок 10 - Схема границы раздела ферро- и антиферромагнитных структур. Здесь каждый атом имеет вектор магнитного момента направленный либо за чертёж, либо из чертежа [4].

При внесении в магнитное поля ферромагнетика с большим внутренним полем, направленным в противоположную сторону от внешнего магнитного поля, результирующее поле уменьшается, что приводит к увеличению длины свободного пробега, а следовательно к увеличению проводимости. Увеличение проводимости будет существовать до тех пор, пока внешнее поле не перемагнитит ферромагнитную часть образца.

Если на рисунке 10, заменить магнитные моменты ферромагнитных атомов на атомы ферритмагнетика, то картина магнитной структуры станет значительно сложнее. В образцах стали Гадфильда обнаружено [5] что в аустените при ударной нагрузке возникают полосы сдвиговой деформации, имеющие структуру ферритмагнетика.

В работе [6] описан так называемый продольный эффект Холла. Возможное теоретическое объяснение этого явления предлагается в монографии [7]. Возможно, что в стали Гадфильда тоже проявляется именно это явление. Для подтверждения данной гипотезы требуются дополнительные эксперименты.

### Литература

1. Коршунов Л.Г., Гойхенберг Ю.Н., Черненко Н.Л., Микроструктура, трибологические и механические свойства азотосодержащих нержавеющей сталей на хромомарганцевой основе. // Сб. Фазовые и структурные превращения в сталях. Магнитогорск. – 2003. Вып.3., С.215-242.
2. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9b/1D\\_normal\\_modes\\_%2828280\\_kB%29.gif](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9b/1D_normal_modes_%2828280_kB%29.gif)
3. Ishikawa Y., Sekine H., Yamada K. // J. Phys. Soc. Japan. – 1974. – V. 37. – P. 874.
4. А.И. Морозов, А.С. Сигов // ФТТ. - 2004, Т.46- Вып. 3.
5. Кащенко М.П. Волновая теория роста мартенсита при превращении в сплавах на основе железа Екатеринбург УИФ НАУКА. -1993. - 224 с.
6. Bauhofer W. Longitudinal Hall effect in SrAs3/W. Bauhofer // Physical Review B. – V.32, Issue 2. - P. 1183-1191. - 1985. - 15 July.
7. Томилин А.К. Основы обобщенной электродинамики. // Эл. журнал "Математика в ВУЗе". - № 17.



## О ПРИРОДЕ ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СТАЛИ 110Г13Л

*В.А. Бондарцев<sup>1</sup>, Л.И. Квеглис<sup>1</sup>, В.Ю. Паничкин<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, 070010 г. Усть-Каменогорск, ул. 30-й Гвардейской дивизии, 34, e-mail: bond25459@gmail.com

<sup>2</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д.Серикбаева, 070010 г. Усть-Каменогорск, ул. Серикбаева, 19

Термоэлектрические свойства наноматериалов вызывают большой интерес в последние годы в связи с потенциальными возможностями применения их в производстве электроэнергии и изготовлении охладительных установок [1].

Актуальность исследований стали 110Г13Л Гадфильда (сплава Fe87-Mn13-C) связана с широким ее использованием как конструкционного материала в машиностроении. Уникальные свойства этой стали - высокая ударная вязкость, инварный эффект, магнитная вязкость - до сих пор являются предметом острых дискуссий.

Целью работы является исследование природы знакопеременного термоэлектрического эффекта в стали 110Г13Л, возникающего после длительных ударных механических воздействий [2].

В частности поставлены задачи:

1. Установить связь между структурой и физическими свойствами образцов стали 110Г13Л.
2. Исследовать причину появления термоЭДС в различных точках образца стали Гадфильда после ударной нагрузки.
3. Определить параметры, от которых зависит знак и величина термоЭДС.

В качестве объекта исследования была выбрана конструкционная сталь 110Г13Л (Mn-11.5-15.0%, Si-0.80-1.00%, Cr-1.00%, Ni-1.00%, Cu-1.00%, Fe-остал.) промышленного изготовления. Стандартные по размеру "свидетели" (100\*10\*10мм<sup>3</sup>), которые были получены методом электродуговой плавки на АО "Востокмашзавод" (г. Усть-Каменогорск) подвергались следующей термообработке: перед закалкой образцы отжигали при температуре 800-850°C. Термический нагрев под закалку на аустенит происходил от 1150°C в течение 6 часов.

Металлографические исследования проводились на оптическом микроскопе NEOFOT-21 в Национальной научной лаборатории коллективного пользования по ядерным технологиям и технологиям возобновляемой энергетики ВКГУ и растровом сканирующем электроном микроскопе JSM 6390LV с ускоряющими напряжениями 15 и 20 кВ в лаборатории научно-технического профиля «Irgetas» ВКГУ.

Образцы стали 110Г13Л нагревали от 25 до 150 °С. В процессе повышения температуры образца фиксировали показания сопротивления на одинарно-двойном мосте P329. Так как сопротивления образцов составляют порядка 10<sup>-3</sup> Ом, поэтому работе использовался двойной мост диапазон измерений которого равен от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>2</sup> Ом.

Сопротивление образцов рассчитывали по стандартной формуле (1).

$$X = R_1 \cdot N / R_2 \quad (1)$$

где X — искомое сопротивление, N — показания магазина сопротивления, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> — известное образцовое сопротивление

На рисунке 1 приведена схема измерения термоЭДС. Показано, что в образце при измерении электросопротивления - есть градиент температуры и градиент намагниченности. Последний возможен в металлическом образце только при наличии неоднородной магнитной структуры. Такая структура может образоваться из-за неоднородностей кристаллической структуры и в результате внутренних напряжений [3].

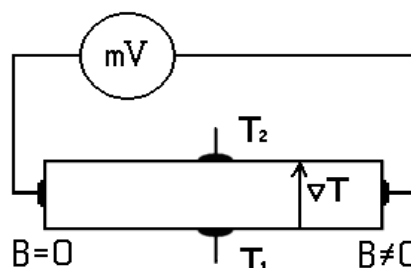
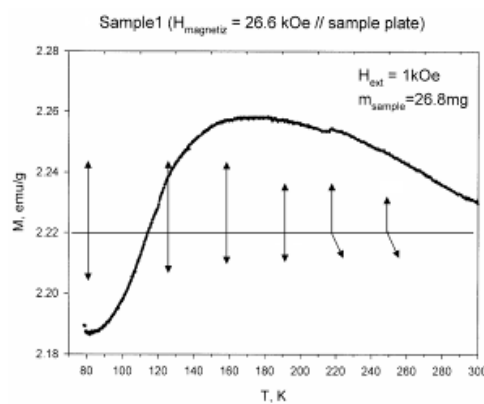


Рисунок 1 - Схема измерения термоЭДС

О неоднородности магнитной структуры также свидетельствуют температурные зависимости намагниченности для стали 110Г13Л, полученные при помощи температурного магнитометра.

Для исследования были использованы образцы стали 110Г13Л с ударной вязкостью 30 МДж/см<sup>2</sup> и 8 МДж/см<sup>2</sup>.



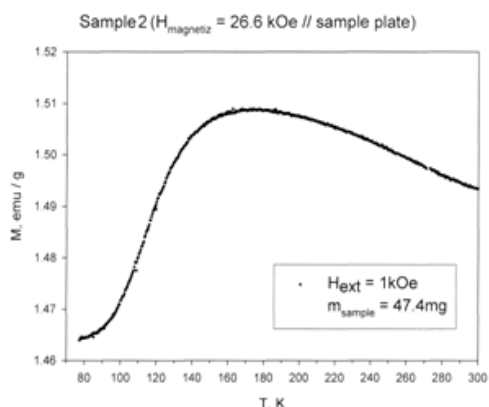


Рисунок 2 - Температурные зависимости намагниченности насыщения для фольг: а) образец с ударной вязкостью 30 мДж/см<sup>2</sup>; б) образец с ударной вязкостью 8 мДж/см<sup>2</sup>

Из данных построенной температурной зависимости намагниченности насыщения видно, что образец стали 110Г13Л с ударной вязкостью 30 мДж/см<sup>2</sup> имеет антиферромагнитную структуру (рисунок 2а), типичную для ферритов (например, Ni-Mn-Ti, Mn-Fe-Cr). В той подрешетке, где не достигнуто насыщение, спиновые упорядоченности легко нарушаются с повышением температуры. Результирующая намагниченность быстро нарастает за счет того, что каждая из подрешеток по-разному намагничена в исходном состоянии и по-разному зависит от температуры. В области температуры 220 К наблюдается скачок намагниченности. Такого скачка намагниченности не наблюдается в образце с ударной вязкостью 8 мДж/см<sup>2</sup>, хотя общий характер кривой сохраняется (рисунок 2б).

Чисто аустенитная сталь не намагничивается; сталь, содержащая большое количество карбидов или оксидов намагничивается за доли секунды. Сталь, содержащая мартенсит деформации со структурой Франка-Каспера намагничивается с последствием, время которого составляет минуты и часы. Параллельно структурным изменениям меняются магнитные свойства.

На рисунке 3 приведена исходная структура образца стали 110Г13Л.

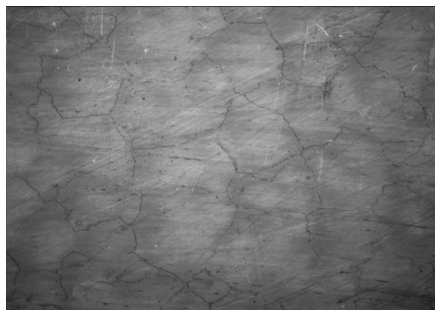


Рисунок 3 - Аустенитная структура образца стали 110Г13Л в исходном состоянии

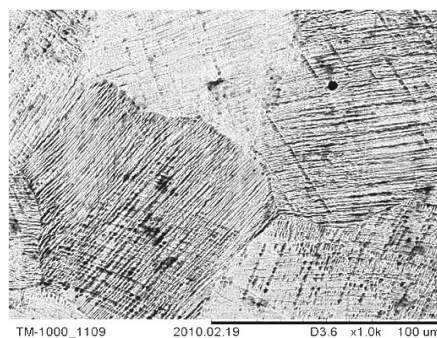


Рисунок 4 - Структура образца после ударного нагружения свидетельствуют о возникновении мартенсита деформации, локализованного в плоскостях сдвиговой деформации

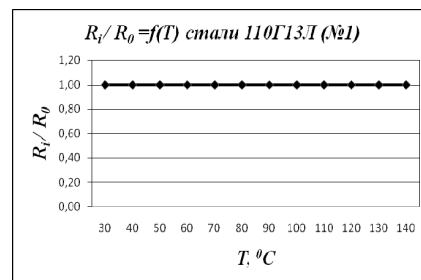
На рисунке 4 отчетливо видны полосы мартенсита деформации, возникшие после ударной нагрузки в образце стали 110Г13Л.

В работе [4] авторы исследовали структуру стали 110Г13Л до и после воздействия магнитных импульсов на образец. Распространение полос сдвиговой деформации в стали 110Г13Л связывали с параллельным развитием трещин и межзеренных границ в процессе износа после термической обработки. Наблюдали замедление и локализацию полос сдвиговой деформации по границам зерен и карбидов после воздействия магнитных импульсов.

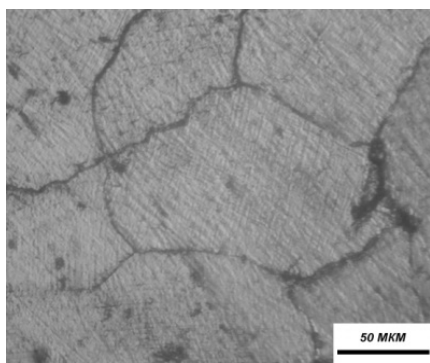
Известно, что теплопроводность и электропроводность являются структурно-чувствительными характеристиками материала. Методы определения структурных дефектов электропроводности и теплопроводности широко используются на практике. Одним из методов связан с исследованием зависимости электросопротивления от температуры. В материалах где нарушается закон Видемана-Франца, как правило наблюдаются термоэлектрические эффекты [5,6].

На рисунке 6а приведен график зависимости отношения  $R_i/R_0$  - где  $R_i$  - сопротивление образца при данной температуре,  $R_0$  - сопротивление образца при комнатной температуре.

Из графика видно, что сопротивление образца №1 не меняется от температуры. Такое anomalous поведение электросопротивления связано со структурой образца (рисунок 5б).

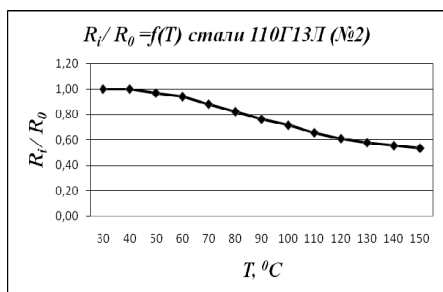


а)

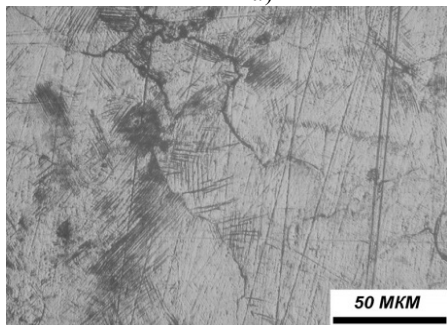


б)

Рисунок 5 - а) График зависимости относительного электросопротивления от температуры для образца №1 стали 110Г13Л, б) Микроструктура поверхности образца №1



а)



б)

Рисунок 6 - а) график зависимости отношения сопротивлений от температуры образца №2 стали 110Г13Л, б) микроструктура поверхности образца №2

На рисунке 6а приведен график температурной зависимости относительного сопротивления для образца №2. Четко прослеживается обратно пропорциональная зависимость сопротивления от температуры. Из этого следует, что сталь 110Г13Л ведет себя как полупроводник. Т.е. электросопротивление образца с увеличением температуры уменьшается.

На снимках структуры образца №2 (рисунок 6б), отчетливо видны полосы мартенсита деформации. В отличие от образца №1, в котором не наблюдается наличие мартенсита, в образце №2 именно линейчатые образования мартенсита, вероятно, вносят основной вклад в теплопроводность и электропроводность стали 110Г13Л. На фотографии видно,

что полосы мартенсита деформации переходят от одного зерна к другому, тем самым, образуя единую последовательную «цепь полосок». Следовательно, электропроводность всего образца увеличивается.

Для выявления причины изменения знака термоЭДС в работе анализировали влияние неоднородностей структуры на свойства образца. После ударной нагрузки возникала намагниченность, причем разные точки образца были намагничены по-разному. Некоторые участки не были намагничены совсем.

Таким образом, основной причиной изменения знака термоЭДС является неоднородность магнитной структуры стали 110Г13Л, возникшей после ударной нагрузки. Ударная деформация в зернах аустенита формирует полосы мартенсита деформации. В результате возникает фрустрированная магнитная структура, которая создает переменную термоЭДС, поскольку каждая из магнитных подрешеток по-своему зависит от температуры.

При повороте образца стали 110Г13Л на 180° т.е. изменении направления теплотока в противоположную сторону, не наблюдали обратной зависимости электросопротивления от температуры. Данное явление связано с особенностями кристаллической структуры и внутренними напряжениями в образце 110Г13Л[7].

Авторы благодарят Томила А.К. за полезные обсуждения и лабораторию ИРГЕТАС ВКГТУ за помощь в проведении эксперимента.

#### Литература

1. Tsaousidou M., Triberis G. P. Thermoelectric properties of a weakly coupled quantum dot: enhanced thermoelectric efficiency // J. Phys.: Condens. Matter. - 2010.
2. U. Panichkin, R. Abylkalykova B., L. Kveglis, V. Semchenko. The Sign-alternating Thermoelectric Effect in Magnetic Viscosity Alloy Fe86Mn13C // Scientific Israel- Technological Advantages. - V.12. - № 3 - 2010 - P. 30 – 35.
3. Морозов А.И. Новый тип доменных стенок – доменные стенки, порождаемые фрустрациями в многослойных магнитных наноструктурах // Физика твердого тела. – 2004.- Т.46. - Вып.3. – С. 385 - 400.
4. Volodin V. L., Zuev L. B., Volodin T. V., Gromov V. E. Structure, Strength, and Wear Resistance of Hadfield Steel Subjected to Surface Magnetic-Pulse Treatment. -2009. - V. 39. -№8.- P.629 -632.
5. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность / Физико-техн. ин-т. - Л.: Наука. - 1972. - 160 с.
6. Зайцев В.К., Никитин Е.Н. Электрические свойства, теплопроводность // ФТТ. - 1970. – С. 361
7. Бозорт Р. Ферромагнетизм / М.: Изд-во иностр. лит. - 1956. – 591-599с.

## ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ 110Г13Л ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ

А.С. Батырханов, Р.Б. Абылкалыкова, Л.И. Квезлис

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, 070020, г. Усть-Каменогорск, ул. 30-й Гвардейской Дивизии, 34, e-mail: rabykalykova@mail.ru

Сплав Fe86Mn13C, содержит 1,2 % С и 13 % Mn, имеет название «сталь Гадфильда» и марку 110Г13Л. В экстремальных условиях трения (под давлением и ударами), сплав проявляет высокую износоустойчивость, при низкой твердости (200 – 230 НВ) [1]. Более того, сталь 110Г13Л известна как антиферромагнитный инвар [2]. Хотя данная сталь и исследована достаточно широко, но существуют еще вопросы о природе самоупрочнения и локального изменения намагниченности в ней при ударной нагрузке.

В результате длительных механических воздействий на аустенитную сталь 110Г13Л в ее структуре помимо известных фаз (мартенситной, карбидной), могут образоваться структуры Франка-Каспера (рис.1) в результате объединения кластеров ФК12 и ФК14 [3]. В областях межзеренной межграницной прослойки и в полосах сдвиговой деформации массивных образцов стали 110Г13Л обнаружены фазы, обладающие тетраэдрически плотноупакованными структурами Франка-Каспера (ФК12, ФК14). Так, авторами [4] обнаружена межзеренная прослойка, имеющая икосаэдрическую структуру (или структуру Франка-Каспера [5] в аустенитной нержавеющей стали. При изучении межзеренных границ в пленках золота авторами [6] методами электронной микроскопии высокого разрешения получена тетраэдрически плотноупакованная структура. Подобная структура предсказана в теоретических работах, например, [7] и экспериментально получена в пленочных образцах Fe-C, Co-C, Co-Pd, Fe-Tb в наших предыдущих работах [8].

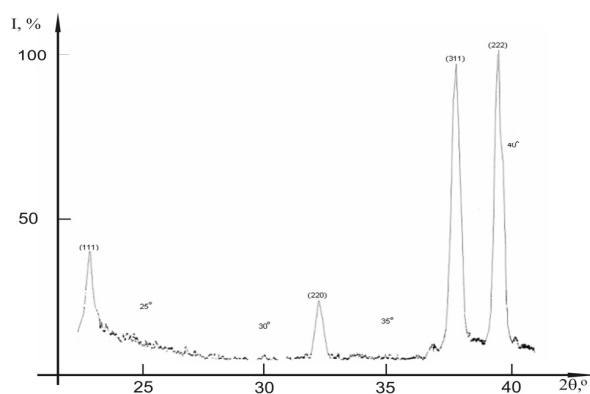


Рисунок 1 - Спектры рентгеновской дифракции для некоторых участков деформированной ударом стали 110Г13Л

Появление этих фаз значительно увеличивает значения ударной вязкости.

Необходимость исследования структурных особенностей стали 110Г13Л (или стали Гадфильда) после закалки на аустенит связана с тем, что причина самоупрочнения этой стали при ударном нагружении до сих пор не выяснена. Несмотря на соответствие состава и режимов термообработки стали требованиям ГОСТа, разброс ее механических свойств, в частности, ударной вязкости, очень велик.

Темплет, вырезанный из разрушенного зуба ковша экскаватора, исследовали с целью выяснения причины образования трещины и разрушения в процессе работы. Деталь (зуб) из стали 110Г13Л получены на АО «Востокмашзавод» (г. Усть-Каменогорск). Состав сплава Fe86Mn13C контролировался методами спектрального, рентгеновского флуоресцентного и химического микроанализов [9].

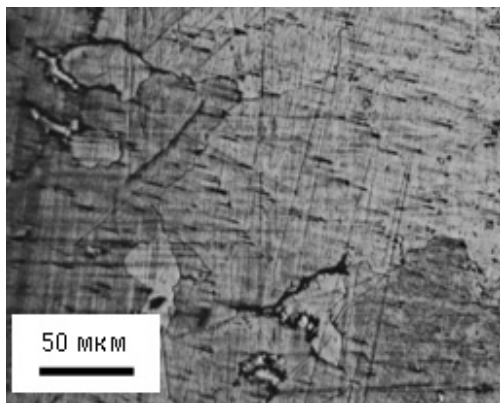
Как известно, сталь Гадфильда после закалки имеет аустенитную структуру. Детали были получены литьем из расплава и подвергнуты следующей термообработке: перед закалкой на аустенит от 1150°C детали подвергались отжигу при температуре 800-850 °С. Это стандартный метод термообработки деталей. Однако, в процессе эксплуатации зуб ковша экскаватора разрушился.

Целью работы явилось выяснение причины разрушения зуба ковша экскаватора, выполненного из стали 110Г13Л по стандартной технологии.

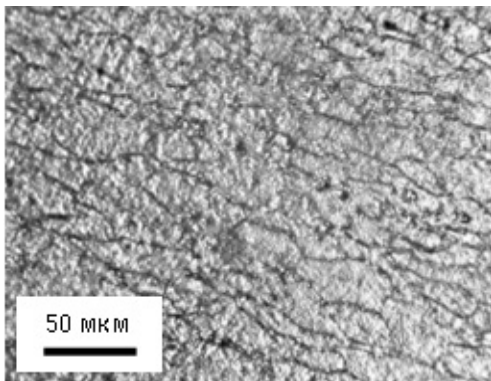
Структуру поверхности темплета с зоны разрушения около трещины исследовали с помощью световой оптической микроскопии.

От края до периферии образца были получены оптические микрофотографии (см. рисунок 2, а-в). Параллельно была измерена микротвердость методом Виккерса. Из рисунка 2, а-в видно, что в детали присутствуют выделения карбида Fe<sub>3</sub>C как внутри зерна аустенита, так и по межзеренным границам. Размеры выделений составляют от 1 до 3 мкм. Такие крупные выделения карбидов охрупчивают деталь и трещина развивается по межзеренным границам. Такое выделение карбидов свидетельствует о распаде аустенита и его перекристаллизации.

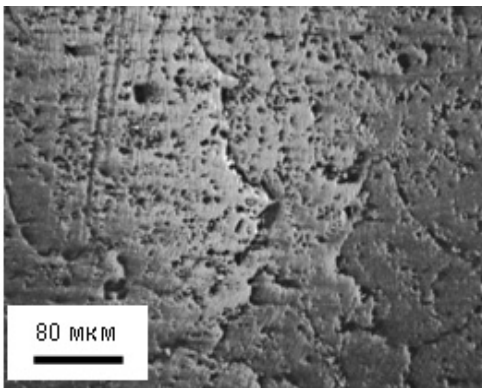
Как известно, рекристаллизация сопровождается процессом образования и роста одних кристаллических зёрен поликристалла за счёт других той же фазы. Скорость рекристаллизации резко экспоненциально возрастает с повышением температуры. Рекристаллизация протекает особенно интенсивно в пластически деформированных материалах.



а)



б)



в)

Рисунок 2 - Оптические микрофотографии поверхности темплета с зоны разрушения

В металлургии часто используют простое правило для определения температуры рекристаллизации сплава: в качестве ее значения берут 0,4 от температуры плавления. Обычно такое приближение оказывается вполне достаточным. Работающая деталь в процессе ее эксплуатации не была нагрета до температуры  $0,4T_{\text{плав}}$ , т.е. примерно до  $450^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, выделение карбидов произошло в процессе остывания литья. Следовало провести термообработку, т.е. отжиг при температуре  $850^{\circ}\text{C}$  для полного растворения карбидов и только после этого

закалывать детали. Вероятно, такая термообработка не была проведена.

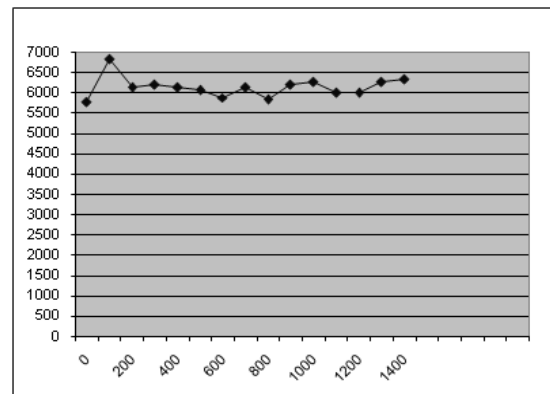


Рисунок 3 - Микротвердость, измеренная от зоны трещины к периферии

На рисунке 3 видно, что в зоне трещины наблюдается перепад микротвердости, а затем она остается постоянной при движении индентора от трещины до ее периферии. Такая картина иллюстрирует сброс напряжений в зоне трещины и скачок как результат движения волны пластической деформации при прохождении трещины по детали.

Таким образом,

1. Обнаружены выделения карбида  $\text{Fe}_3\text{C}$  как внутри зерна аустенита, так и по межзерненным границам, которые охрупчивают деталь.
2. Карбиды приводят к распаду аустенита и его перекристаллизации.

### Литература

1. Крянин И. Р. Повышение качества отливок из стали Г13Л. // М.: Гос. науч.-тех. изд. машиностроительной литературы. - 1963. - С.157.
2. Седов В.Л. Антиферромагнетизм гамма железа. Проблема инвара / НАУКА. - М. - 1987.
3. Казанцева В.В., Квеглис Л.И., Носков Ф.М., Абылкалыкова Р.Б. и др. // Известия РАН. Серия Физическая. - 2008. - Т. 72. - №8. С. 1256-1258.
4. Sidhom H., Portier R. // Philosophical Magazine Letters. - 1989. - V. 59. - №. 3. - P. 131-139.
5. Pearson B. The Crystal chemistry and physics of metals and alloys // Willey. New York. Moscow. Mir. - 1972. P. 418.
6. Medin D.L., Foiles S.M., Cohen D.A. // Acta Mater. - 2001. - V. 49. - P.3689-3697.
7. Кузнецов Ф.Р., Горностырев Ю.Н. // Сб. Фазовые и структурные превращения в сталях. - Магнитогорск. - 200. - Вып.3 - С. 136-156.
8. Квеглис Л.И., Середкин В.А., Кузовников А.В. // Письма в ЖЭТФ. - 2005. - №1. - С.23-26.
9. L.I. Kveglis, R.B. Abylkalykova, F.M. Noskov, V.G. Arhipkin, V.A. Musikhin, V.N. Cherepanov, A.V. Nivro // Science Direct, Superlattices and Microstructures. V. 46. - 2009. - P.-114-120.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ОТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

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

НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4, e-mail: malovceva\_mary@mail.ru

Диоксид церия — основной компонент полирита, самого эффективного порошка для полирования оптического и зеркального стекла, ювелирных и отделочных камней. Полирит представляет собой мелкодисперсный порошок коричневого цвета с разными оттенками. Он содержит от 40 до 50 %  $\text{CeO}_2$ , остаток составляют оксиды других редкоземельных элементов (РЗЭ).

Основной проблемой, с которой сталкиваются производители полирующих нанопорошков на основе диоксида церия, является нестабильность эксплуатационных свойств. То есть партии полирита, полученные по одной и той же технологической схеме и удовлетворяющие техническим условиям [1], в ходе эксплуатации проявляют такие дефекты как быстрая потеря полирующих свойств, малая масса продуктов истирания, загрязнение оптической поверхности деталей прилипающими к ней частицами полирующего порошка.

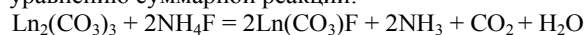
В связи с вышеизложенным целью данной работы было определение зависимости полирующей способности от структурных характеристик: периода решетки, размера ОКР, степени совершенства кристаллической решетки.

В качестве объекта исследования были использованы партии полирующих нанопорошков на основе твердого раствора РЗЭ с массовой долей диоксида церия 50%, полученные с использованием осадителя 80 % и 95 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В образцы вводили фтор в количестве от 0 до 15 масс%. Фтор вводился с целью изменения кристаллической решетки (он связывает лантан и увеличивает содержание церия в кристаллической решетке до 72%) [2]. Повышение концентрации  $\text{CeO}_2$  в твердом растворе, согласно [3], должно приводить к росту полирующей способности материала.

## I. Получение

Фторированный твердый раствор оксидов РЗЭ был получен через карбонаты. Для осаждения карбонатов использовали хлоридный раствор РЗЭ, полученный с использованием 80 и 95% осадителя ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Расход осадителя рассчитан относительно количества, необходимого по стехиометрической реакции для осаждения среднего карбоната РЗЭ —  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_{1,5}$ .

Карбонаты РЗЭ фильтровали с использованием вакуум-фильтра, затем промывали дистиллированной водой и фторировали согласно следующему уравнению суммарной реакции:



## II. Методы исследования

Для исследования фазового состава и структурных характеристик использовали рентгеновские дифрактометры «Rigaku» на Fe-K $\alpha$  излучении и «Rigaku Ultima IV» на Cu-K $\alpha$ . Полученные результа-

ты обрабатывались методами аппроксимации и Фурье-анализа.

Период решетки «а» рассчитывали путём экстраполяции полученных экспериментальных данных к углу  $90^\circ$  в координатах « $\frac{1}{2}(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta)$  – период решетки», где  $\theta$  – угол дифракции.

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) методом Фурье анализа по формуле Селякова-Шерера.

Морфология исследована по микрофотографиям, полученным на растровом электронном микроскопе «CamScan».

Полирующую способность оксидов редких земель определяли методом «чаши» на станке типа 6ШТ-100М. Определяли убыль массы стекла марки К-8 за 15 минут.

## III. Результаты эксперимента и обсуждение

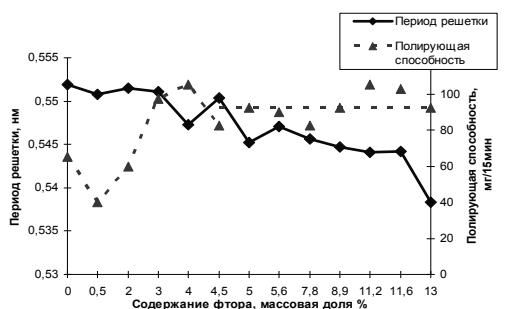
При проведении качественного и количественного рентгенофазового анализа было установлено, что образцы, содержащие менее 3 % фтора, состоят только из одной фазы – диоксид церия. При увеличении содержания фтора от 3 до 8%, помимо фазы  $\text{CeO}_2$ , выделяются оксифториды лантаноидов. При дальнейшем повышении массовой доли фтора в нанопорошках присутствуют три фазы:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{LnOF}$  и  $\text{LnF}_3$ .

Результаты количественного фазового анализа свидетельствуют о том, что с ростом процента фтора в образцах увеличивается содержание соединений  $\text{LnOF}$  и  $\text{LnF}_3$ , а количество фазы оксидов РЗЭ уменьшается.

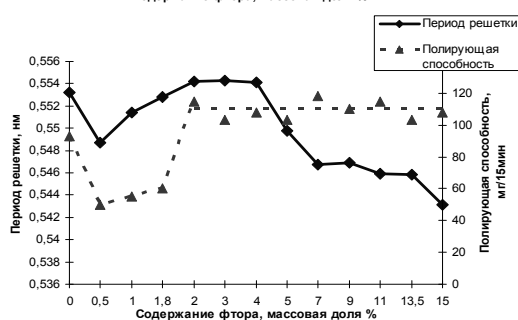
На рисунке 1 представлена зависимость периода решетки и полирующей способности от содержания фтора. При добавке 0,5 % фтора одновременно с уменьшением значения периода решетки происходит резкое падение, примерно в 2 раза, полирующей способности порошков. Однако дальнейшее увеличение периода решетки образцов с содержанием фтора 1,8-2% (95% осадителя и 80% осадителя соответственно) не приводит к возрастанию значения полирующей способности. Резкое увеличение полирующей способности наблюдается при содержании фтора 2% (95% осадителя) и 4% (80% осадителя), хотя значения периода решетки остаются на том же уровне, как и в образцах с низкой полирующей способностью.

Последующее немонотонное уменьшение периода решетки происходит одновременно с некоторыми колебаниями значений полирующей способности. При этом она остаётся на довольно высоком уровне.

На рисунке 2 представлены зависимости размера ОКР и полирующей способности от содержания фтора. Анализ графиков показывает, что при



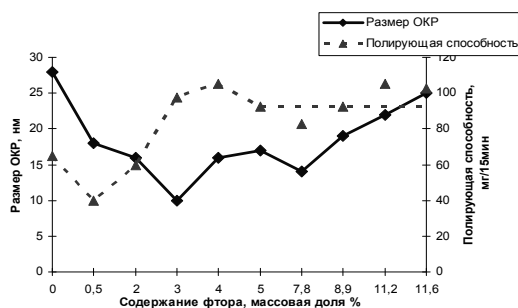
А)



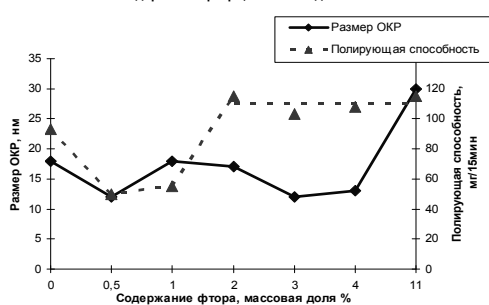
Б)

Рисунок 1 – Зависимость полирующей способности и периода решетки от содержания фтора в образцах, полученных с использованием: а) 80 % осадителя, б) 95 % осадителя

содержании фтора 0,5% наблюдается уменьшение размеров ОКР и полирующей способности. Затем полирующая способность растет до содержания фтора в образцах 2-4% (95% осадителя и 80% осадителя соответственно), в то время как размер ОКР



А)



Б)

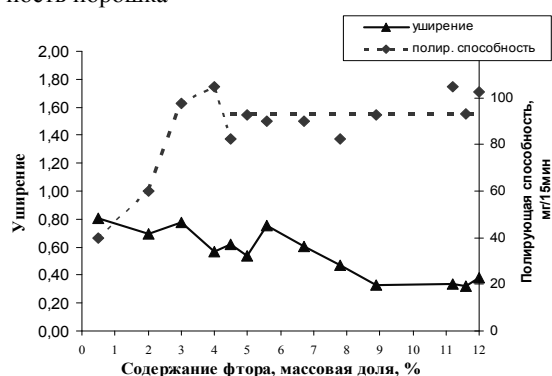
Рисунок 2 – Зависимость полирующей способности и размера ОКР от содержания фтора в образцах, полученных с использованием: а) 80 % осадителя, б) 95 % осадителя

изменяется немонотонно. При более высоких содержаниях фтора полирующая способность остается на некотором уровне, а размер ОКР растет.

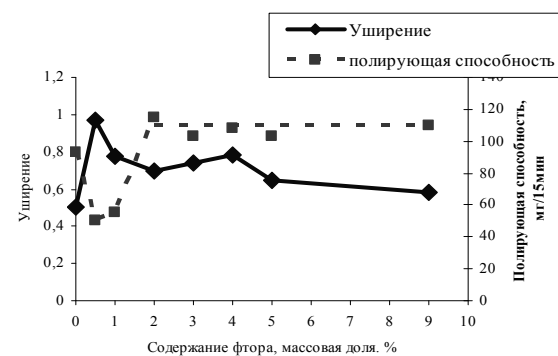
На рисунке 3 приведен график зависимости полирующей способности и уширения рентгеновского пика от содержания фтора в образцах.

Из графиков видно, что до содержания фтора 2-4% полирующая способность растет, а уширение уменьшается. При повышении количества фтора до 5-6% уширение и полирующая способность остаются на одном уровне. Далее происходит уменьшение размера полуширины рентгеновской линии, а полирующая способность колеблется на высоком уровне.

Наименьшей полуширине рентгеновской линии соответствует максимальная полирующая способность порошка



А)



Б)

Рисунок 3 – Зависимость полирующей способности и уширения рентгеновского пика от содержания фтора в образцах, полученных с использованием: а) 80 % осадителя, б) 95 % осадителя

Наиболее представительные микрофотографии нанопорошков приведены на рисунке 4. Исследование морфологии полирующих нанопорошков показало, что твердый раствор оксидов РЗЭ, на основе диоксида церия представляет собой пластины, которые состоят из сферических частиц. При этом следует отметить, что в образцах, полученных с использованием 80% осадителя, пластины более плотные и тонкие. Введение фтора в исследуемые полирующие нанопорошки приводит к разрушению пластины, вплоть до отдельных частиц, а также к изменению формы частиц. Отдельные частицы укрупняются и приобретают огранку.

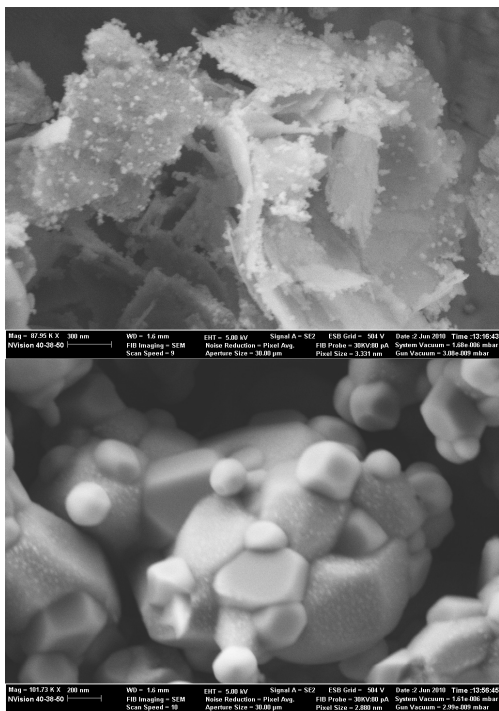


Рисунок 4 – Микрофотографии изученных образцов, полученных с использованием 95 % осадителя, содержащих: а) 1 масс. % F, б) 15 масс. % F

Из образцов двух серий (95% осадителя и 80% осадителя) наибольшей полирующей способностью (118 мг/15мин) обладает твердый раствор на основе оксидов РЗЭ, полученный с использованием 95 % осадителя и содержащий 7% фтора. Микрофотография вышеупомянутого образца приведена на рисунке 5.

Однозначной зависимости между полирующей способностью нанопорошков и размерами ОКР не выявлено.

А)

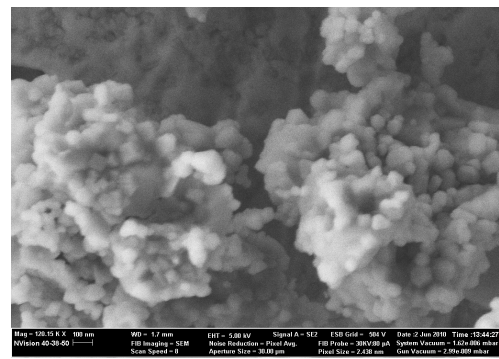


Рисунок 5 – Микрофотография образцов, полученного с использованием 95 % осадителя и содержащего 7 % фтора.

Увеличение содержания фтора приводит к немотонному уменьшению периода решетки твердого раствора на основе  $\text{CeO}_2$ .

Однозначной зависимости между значением периода решетки твердого раствора на основе диоксида церия и полирующей способностью материала на данном этапе исследований не обнаружено.

Установлено, что наименьшей полуширине рентгеновской линии соответствует максимальная полирующая способность порошка. Это подтверждает гипотезу о том, что полирующая способность материалов является физико-химическим процессом и в большей степени определяется особенностями геометрии кристаллической решетки полирита, а также кристаллографическим соответствием решеток полирующего и полируемого материалов.

#### Литература

1. ТУ 334-97. Полировальный порошок «Фторопол».
2. Э. Цегельник Элемент с неба. Церий // Атомная стратегия. – 2006. - № 21. - С.19-21.
3. Ходаков Г.С., Кудрявцева Н.Л. Физико-химические процессы полирования оптического стекла. М.:Машиностроение. -1985. - 220 с

Б)



## ПРИМЕНЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДОВ ПРИ ОБКАТЫВАНИИ С ГИДРОПРИВОДОМ

В.Н. Беляев<sup>1,2</sup>, А.С. Жарков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: lab.nanodiamond@rambler.ru

<sup>2</sup>Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, e-mail: mrsi@bti.secna.ru

Одним из методов повышения качества поверхностного слоя деталей является поверхностно-пластическое деформирование слоя при обкатывании, при котором усиле деформирования обеспечивается деформирующим шаром, воздействующим на деталь под давлением рабочей жидкости от гидростанции – обкатывание с гидроприводом (рисунок 1).

Из литературных источников известно, что изменения процесса фрикционного контакта пар трения можно достичь введением в смазочные материалы модификаторов трения, в качестве которых используют органические добавки, порошки металлов и неметаллов (графит, дисульфид молибдена, медь и др.). Одним из видов твердых антифрикционных материалов, эффективно влияющих на процессы трения, являются алмазоуглеродные порошки детонационного синтеза [1], представляющие собой агломераты с размером первоначальных частиц 4 – 20 нм.

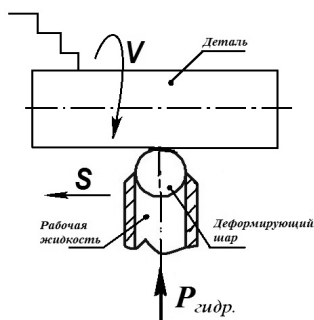


Рисунок 1 - Схема обкатывания с гидроприводом

Отсутствие информации о влиянии режимов обкатывания и состава рабочей жидкости, содержащей алмазоуглеродные порошки, на шероховатость и твердость обработанной поверхности определило актуальность исследований в данной области.

В качестве матрицы рабочей жидкости использовалось индустриальное масло И-40А. Экспериментальные исследования проводились на токарно-винторезном станке модели 16К20Ф3 при варьировании: подачи инструмента от 0,05 до 0,2 мм/об., скорости обработки от 40 до 165 м/мин., давлении в гидросистеме от 3 до 5 МПа, концентрации алмазоуглеродных частиц (наноуглеродов) в рабочей жидкости от 0 до 1% масс. Исследования проводились на роликах из стали 45 ГОСТ 1050-88.

Оценка шероховатости проводилась профилографом-профилометром модели 250 завода «Калибр» в соответствии с ГОСТ 19300-86. Также топография и шероховатость поверхности изучалась на приборе Zygo NewViewTM 730. Измерение твердости по Виккерсу проводилось в соответствии с

ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 и ГОСТ 8.063-2007 при помощи твердомера Константа ТУ.

В качестве наноуглеродных частиц использовался продукт УДАГ-С производства ОАО «ФНПЦ «Алтай».

Проведенные исследования, оценка и обработка полученных результатов, в том числе топографий поверхности, позволили получить зависимости шероховатости поверхностного слоя от режимов обработки деталей обкатыванием с гидроприводом при введении наноуглеродов в зону обработки, представленные на рисунках 2 – 4.

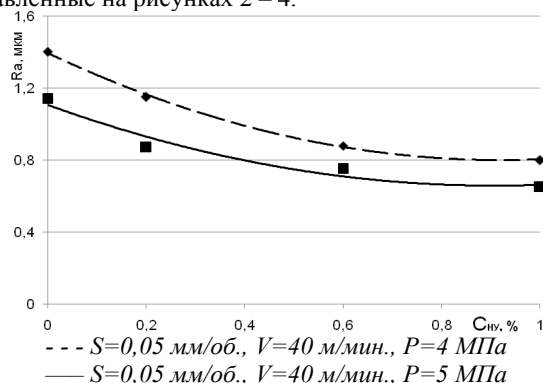


Рисунок 2 – Зависимость шероховатости поверхности от концентрации наноуглеродов

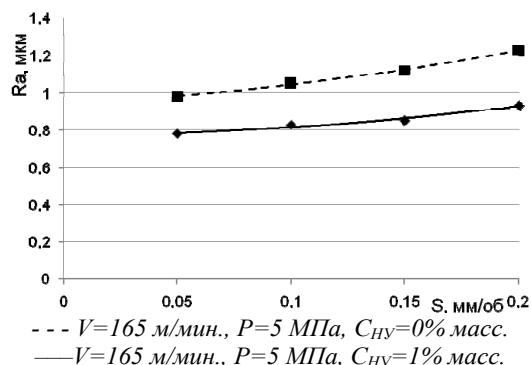


Рисунок 3 – Зависимость шероховатости поверхности от подачи инструмента

Полученные данные показывают, что увеличение концентрации частиц в рабочей жидкости приводит к уменьшению шероховатости обработанной поверхности, что можно объяснить увеличением числа смятий элементами алмазоуглеродных частиц неровностей при течении жидкости с частицами относительно обрабатываемой поверхности. Из рисунка 2 следует, что при эксперименте еще не достигнут оптимальный концентрации, после которого следует ожидать увеличения шероховатости в связи с достижением так называемого «сухого трения» при не-

достаточном количестве жидкого компонента в зоне деформации. При увеличении подачи увеличивается расстояние между вершинами выступов обрабатываемых неровностей за счёт уменьшения кратности приложения давления на единицу площади очага деформации, что приводит к снижению уровня пластической деформации из-за уменьшения воздействия деформирующего шара на выступы неровностей. Влияние подачи на шероховатость обработанной поверхности связано с тем, что при обработке происходит пластическое течение металла не только в направлении подачи (прямое пластическое течение), но и в обратном направлении (обратное пластическое течение) [2]. Следствием обратного пластического течения является подъём металла во внеконтактной зоне после деформирующего шара и образование в связи с этим новых неровностей  $Ra_{кон}$ . С увеличением подачи увеличивается значение  $Ra_{кон}$  и образуется винтовой след на обрабатываемой поверхности. Оба эти фактора ведут к увеличению шероховатости.

В исследуемом диапазоне увеличение давления рабочей жидкости в гидросистеме приводит к большей деформации металла и снижению шероховатости обработанной поверхности. Скорость обработки практически не влияет на значения шероховатости (рисунок 4).

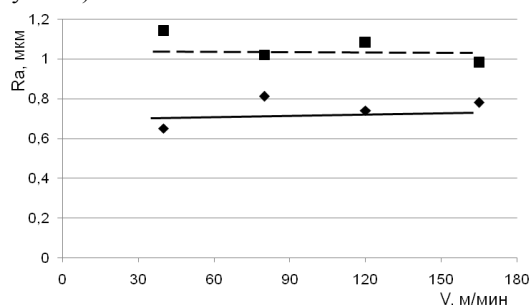


Рисунок 4 – Зависимость шероховатости поверхности от скорости обработки

Полученные зависимости твердости поверхностного слоя от режимов обкатывания с гидроприводом представлены на рисунках 5 – 7.

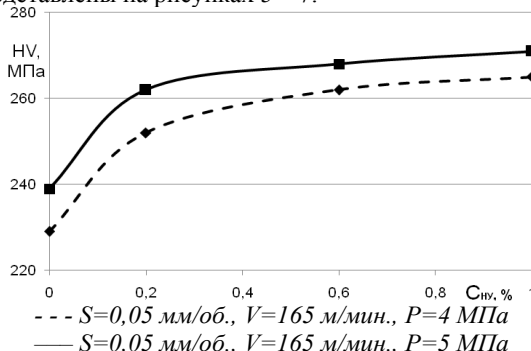


Рисунок 5 – Зависимость твердости от концентрации нанокремния

Введение нанокремния в зону деформирования металла приводит к возрастанию твердости поверхностного слоя, что можно объяснить локализацией

сдвиговых напряжений в тонком слое и увеличением нормальных напряжений, обеспечивающих большее сжатие неровностей и упрочнение металла.

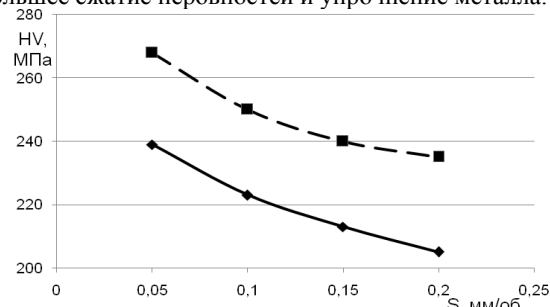


Рисунок 6 – Зависимость твердости поверхности от подачи инструмента

Уменьшение твердости обработанной поверхности с увеличением подачи можно объяснить снижением кратности приложения нагрузки на обрабатываемую зону образца.

Проведенные исследования показали, что скорость обработки не оказывает значительного влияния на значения твердости поверхности деталей при обкатывании с гидроприводом (рисунок 7).

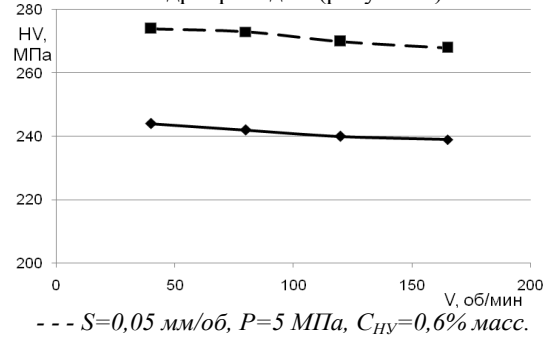


Рисунок 7 – Зависимость твердости поверхности от скорости обработки

Увеличение давления рабочей жидкости обеспечивает большую пластическую деформацию металла и упрочнение материала, как следствие возрастания твердости поверхностного слоя.

В результате проведенной работы практически показана эффективность введения нанокремния в рабочую жидкость при обкатывании с гидроприводом, что обеспечивает улучшение параметров качества поверхности деталей, установлены зависимости шероховатости и твердости поверхностного слоя от режимов обработки деталей обкатыванием с гидроприводом при введении различных концентраций нанокремния в зону деформации.

### Литература

- Сакович Г.В. и др. Получение алмазных кластеров взрывом и их практическое использование // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. - 1990. - Т.35. - №5. - С. 600-602.
- Шнейдер Ю.Г. Чистовая обработка металлов давлением. М.; Л.: Машгиз. - 1963. - 269с.

## ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА $Al_2O_3$ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ

*М.В. Григорьев, С.Н. Кульков*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4  
gfv@ispms.tsc.ru

Керамические материалы на основе оксида алюминия широко используются в различных областях промышленности, что обусловлено особым комплексом свойств – высокие температура эксплуатации, прочность, термостойкость и износостойкость, химическая стойкость. При создании керамик различного функционального назначения основным требованием является получение материала с заданной структурой с оптимальными физико-механическими свойствами. Можно выделить несколько актуальных проблем материаловедения, возникающих при разработке таких материалов. Например, существует проблема при получении катализаторов для доокисления выхлопных газов в двигателях внутреннего сгорания, которая заключается в создании активного поверхностного слоя из метастабильных модификаций оксида алюминия, способного работать при температурах до  $900^\circ C$  [1]. Использование нанокристаллических порошков оксидов металлов открывает принципиально новые возможности при создании катализаторов за счет запасенной избыточной поверхностной энергии по сравнению с крупнокристаллическими порошками, которая может привести к изменению температурных интервалов фазовых переходов [2].

Другой проблемой является создание мембран и фильтрующих керамических элементов с многослойной структурой с высокими прочностными свойствами [3]. Одним из решений этой проблемы может стать использование нанокристаллических порошков, в процессе спекания которых происходит формирование особых многозеренных нанокристаллических структур с высокой прочностью связи на границах зерен, составляющих керамический каркас, в результате чего увеличивается прочность всего материала [4]. Создание керамик на основе наноструктурных порошков и их смесей с крупнокристаллическими порошками позволит направленно формировать структуру керамических материалов без использования таких вспомогательных технологических приемов, как введение пено- и порообразователей, которые, как правило, отрицательно сказываются на прочностных свойствах керамики [5].

Таким образом, разработка единого подхода, который позволял бы создавать керамические материалы с заданной структурой и свойствами при различном соотношении крупно- и нанокристаллических порошков в исходной смеси является актуальной задачей.

Цель работы: изучить строение и свойства порошков оксида алюминия различной

дисперсности, установление закономерностей формирования поровой структуры материалов в зависимости от соотношения этих порошков и определение основных физико-механических свойств спеченных керамик.

### **Материалы и методика эксперимента**

В работе исследованы два вида порошков оксида алюминия – технический глинозем марки Г00, полученный традиционным методом термического разложения гидроокиси алюминия (ГОСТ 30558-98) и плазмохимический порошок, полученный путём термического разложения водного раствора азотнокислой соли алюминия в плазме высокочастотного разряда (ТУ-2320-001-07622928-96).

Анализ структуры, фазового состава и удельной поверхности исследуемых порошков при термическом воздействии проводился после отжига при температурах 600, 800, 1100 и  $1200^\circ C$ , время выдержки 1 час.

Для исследования влияния морфологического строения порошков на формирование структуры и конечных свойств керамики были приготовлены смеси крупно- и нанокристаллических порошков  $Al_2O_3$  во всем интервале содержания порошков и проведено их спекание в широком диапазоне температур от 1200 до  $1650^\circ C$  для обеспечения различной пористости, вида пор и их размеров.

Удельную поверхность исследуемых порошков измеряли методом БЭТ. Рентгеноструктурный и фазовый анализ порошков и керамик на их основе осуществляли на дифрактометре с фильтрованным  $CuK_\alpha$  излучением. Анализ морфологии поровой структуры осуществлялся методами растровой электронной микроскопии на микроскопе "QUANTA 200 3D". Испытания на сжатие образцов пористой керамики осуществлялись по стандартной методике на испытательной машине "Instron-1185".

### **Результаты и обсуждение**

Фазовый анализ порошков показал, что в исходном состоянии в них наблюдается одинаковый набор фазовых состояний: ромбоэдрическая ( $\alpha$ -), кубическая ( $\gamma$ -), кубическая гранцентрированная ( $\gamma'$ -), гексагональная ( $\epsilon$ -) и тетрагональная фазы, что свидетельствует о неравновесном состоянии обеих порошковых систем. Дифракционные картины исходных порошков оксида алюминия свидетельствуют о том, что оба порошка имеют сильно искаженную кристаллическую структуру, вплоть до рентгеноаморфной.

Фазовый анализ порошков после термообработки свидетельствует о том, что в порошке оксида алюминия, полученный плазмохимическим методом, удается получить

более термически стабильную гексагональную  $\epsilon$ -фазу.

Установлено, что в глиноземе происходит плавный переход в  $\alpha$ -форму в течение всего исследуемого температурного интервала, а в порошках, получаемых плазмохимическим методом, набор метастабильных фаз сохраняется до более высоких температур, а затем в узком интервале  $\approx 1150$ – $1200^\circ\text{C}$  происходит резкий переход в ромбическую решетку (рис. 1).

Таким образом, в плазмохимическом порошке оксида алюминия неравновесное состояние сохраняется до более высоких температур, нежели в глиноземе, а резкий фазовый переход в стабильное состояние в плазмохимическом порошке может быть охарактеризован как имеющий «взрывной» характер.

Средний размер кристаллитов для исследуемых порошков был рассчитан на основе полученных данных об удельной поверхности порошков в предположении сферичности частиц и по формуле Селякова-Шеррера на основе полученных рентгенограмм.

Сравнение значений среднего размера кристаллитов, рассчитанных двумя способами,

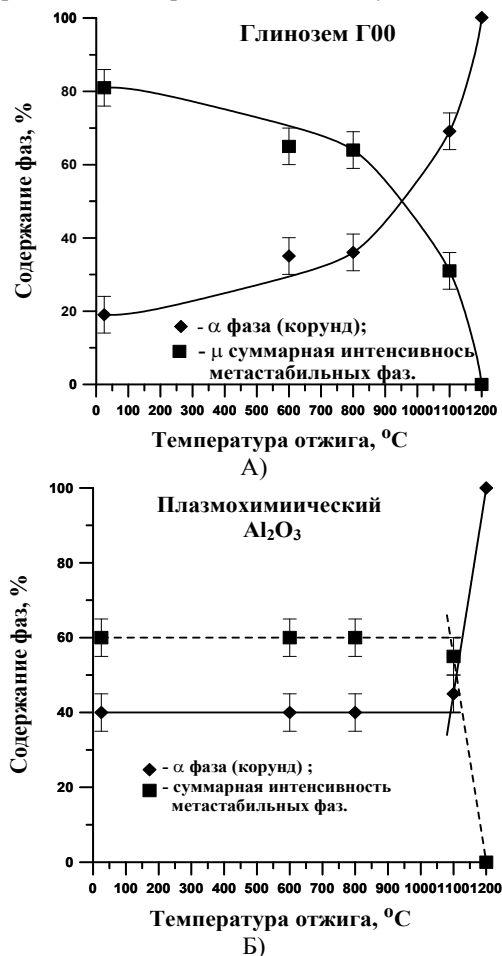


Рисунок 1 – Содержание фаз в зависимости от температуры отжига порошков, а – глинозем G00, б – плазмохимический  $\text{Al}_2\text{O}_3$

показало (рис. 2), что в исходных порошках и в порошках, отожженных при температурах  $600$  и  $800^\circ\text{C}$ , они лежат в одном интервале значений - от  $15$  до  $30$  нм и не зависят от метода получения порошков. Это позволяет сделать заключение о том, что порошки состоят из однодоменных кристаллитов, средний размер которых не зависит от способа их получения. При температуре отжига  $1100^\circ\text{C}$  значения среднего размера кристаллитов различаются в три раза для обеих порошковых систем, из чего следует, что при данной температуре порошки спекаются в плотные поликристаллические агломераты, уменьшая тем самым удельную поверхность порошков.

Исследования остаточной пористости керамики после спекания при различных температурах в зависимости от содержания плазмохимического порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в исходной смеси порошков показали, что при температурах спекания до  $1400^\circ\text{C}$  пористость в образцах лежит в области значений от  $70$  до  $60\%$ , при этом она тем больше, чем больше плазмохимического порошка в исходной смеси. При дальнейшем увеличении температуры спекания в зависимости порошков наблюдается явно выраженный минимум, который с ростом температуры смещается в область с большим содержанием плазмохимического порошка.

Проведены исследования полированной поверхности керамических образцов, спеченных при температуре  $1650^\circ\text{C}$  и выдержке  $1$  час. Установлено, что поровая структура образцов из промышленного глинозема представляет собой систему непрерывных каналообразующих пор неупорядоченной формы и плотных участков, соответствующих агломератам глинозема, в которых при большем увеличении видны закрытые поры различной формы размером до  $5$  мкм (рис. 3а.). Фактически такая структура соответствует двум взаимопроникающим компонентам: вещество – пора.

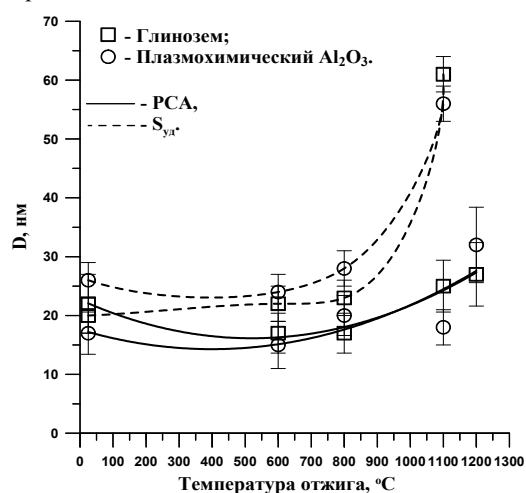
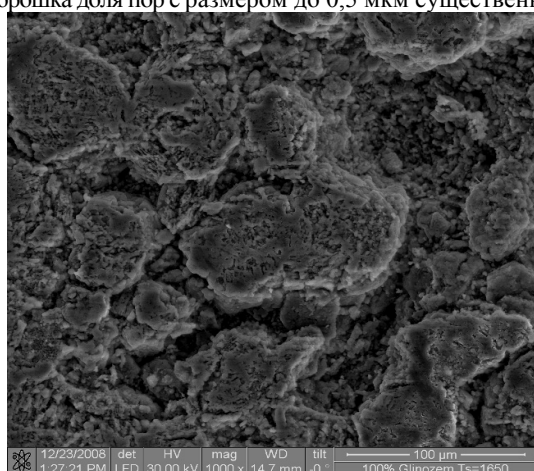


Рисунок 2 – Зависимость среднего размера кристаллитов, рассчитанного по данным рентгеноструктурного анализа и из значений удельной поверхности порошков от температуры отжига

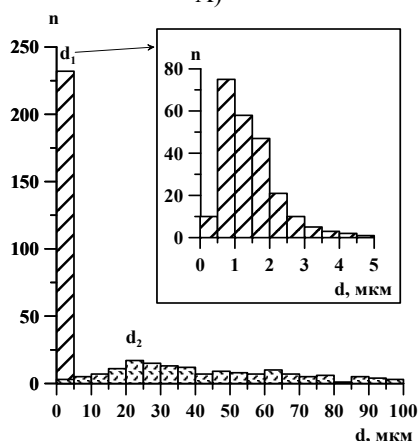
В отличие от керамики, состоящей из промышленного глинозема, поровая структура образцов из плазмохимического порошка  $Al_2O_3$  представлена в основном изолированными порами случайной формы и обособленными поровыми кластерами различных размеров (рис. 4а.). Преимущественное количество изолированных пор имеет размер до 2 мкм. Средний размер поровых кластеров составил 10 мкм.

В исследуемой керамике наблюдается бимодальное распределение пор по размерам (рис. 3б и 4б.). Первый максимум, обозначенный на рисунках как  $d_1$ , обусловлен порами менее 5 мкм, размер которых соизмерим с размером зерна. Второй максимум, обозначенный на рисунках как  $d_2$ , образуют макропоры размером от 5 до 100 мкм. Столь крупные пустоты в керамике обусловлены образованием в процессе прессования прочного каркаса из агломератов используемых порошков, размеры которых определяют размер макропор между ними.

Во вставках на рисунках 3б и 4б представлены распределения пор по размерам в области первого максимума ( $d_1$ ). Видно, что для крупнокристаллического порошка доля пор с размером до 0,5 мкм существенно



А)



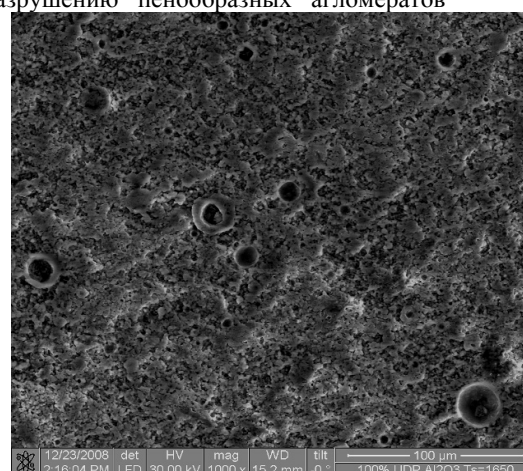
Б)

Рисунок 3 - Микроструктура (а) и распределение пор по размерам (б) для керамики на основе промышленного глинозема, спеченной при температуре 1650°C и выдержке 1 час

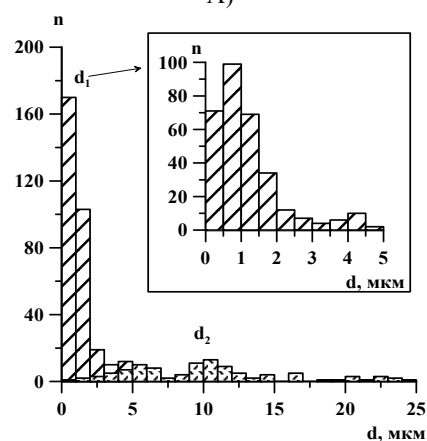
ниже, чем для нанокристаллического плазмохимического порошка  $Al_2O_3$ .

Установлено, что средний размер пор ( $d_2$ ), значительно уменьшается с увеличением содержания порошка плазмохимического оксида алюминия в исходной смеси порошков, а средний размер пор  $d_1$  имеет явно выраженный максимум в области содержания плазмохимического порошка от 40 до 60% в исходной смеси порошков.

С увеличением содержания плазмохимического порошка в исходной смеси происходит уменьшение сообщающегося порового пространства и, соответственно, уменьшение размеров каналообразующих пор. Об этом свидетельствует уменьшение среднего размера пор от 53 до 9 мкм для максимума  $d_2$ . Однако в керамике, содержащей только плазмохимический порошок, пористость вновь увеличивается. В керамике с содержанием 90% плазмохимического порошка наблюдается наиболее плотная структура, присутствуют изолированные поры случайной формы, а также обособленные поровые кластеры. По-видимому, это связано с тем, что добавка в плазмохимический порошок  $Al_2O_3$  до 10% глинозема способствует разрушению пенообразных агломератов



А)



Б)

Рисунок 4 - Микроструктура (а) и распределение пор по размерам (б) для керамики на основе плазмохимического порошка  $Al_2O_3$ , спеченной при температуре 1650°C и выдержке 1 час

плазмохимического порошка на стадии прессования, при этом частиц и агломератов промышленного глинозема недостаточно для образования прочного каркаса на их основе.

Различное соотношение крупно- и нанокристаллических порошков  $Al_2O_3$  в исходных смесях и их спекание при различных температурах позволили сформировать большой набор состояний корундовой керамики с различной величиной среднего размера кристаллитов и микроискажений. Это дало возможность провести подробные исследования тонкой кристаллической структуры.

Исследование влияния размеров кристаллитов на микроискажения кристаллической решетки показало, что последние уменьшаются с ростом кристаллитов  $D$ . Построенная зависимость описывается следующей формулой:

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = 3.4 \cdot D^{-0.6}. \quad (1)$$

Случай, когда  $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \sim D^{-1}$ , свидетельствует о том, что основной вклад в микроискажения решетки в исследуемых керамиках вносят границы раздела, которые всегда присутствуют в таких системах [6]. В связи с этим, чем мельче кристаллиты, то есть чем протяженнее границы, тем выше уровень микроискажений.

Проведена оценка энергии активации диффузии, которая равна  $97 \cdot 10^3$  Дж/моль или 23 ккал/моль, что в 5 раз меньше энергии активации самодиффузии для алюминия и кислорода в поликристаллах окисла, из чего можно предположить, что основным механизмом массопереноса в процессе спекания является зернограничная диффузия.

Установлено, что увеличение пористости сопровождается уменьшением размеров кристаллитов и ростом микроискажений. Из рис. 5 видно, что зависимость микроискажений кристаллической решетки от пористости в корундовой керамике имеет явно выраженный излом в области значений пористости около 50%.

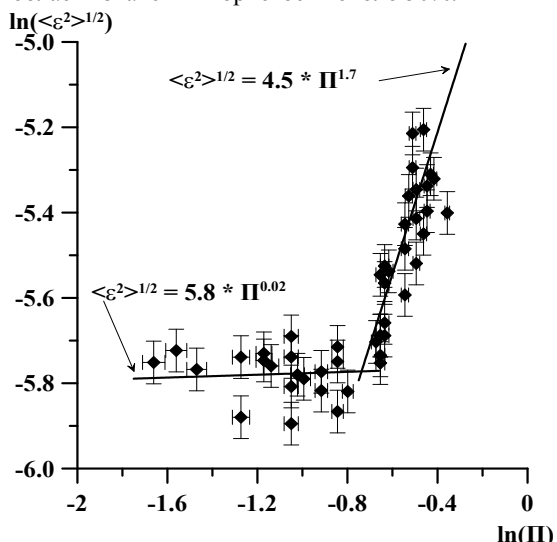


Рисунок 5 – Зависимость микроискажений кристаллической решетки от пористости в исследуемой керамике

Исследование морфологического строения поровой структуры показало, что при пористости менее 50% она имеет вид обособленных пор и поровых кластеров различной формы, а при пористости выше 50% – вид двух взаимопроникающих компонент: вещество – пора. Таким образом, излом на зависимости микроискажений кристаллической решетки от пористости свидетельствует о том, что изменение характера поровой структуры сопровождается резким ростом микроискажений. Такое поведение микроискажений соответствует порогу перколяции для пористых керамических материалов.

Исследование влияния пористости на прочность керамики показало, что прочность исследуемых образцов существенно уменьшается с ростом пористости, при этом в области значений пористости около 50%, изменяется угол наклона аппроксимирующих линий (рис. 6). Прежде всего, это связано с тем, что здесь происходит смена характера поровой структуры от обособленных пор и поровых кластеров различных форм и размеров к структуре керамики, состоящей из двух взаимопроникающих компонент – «вещество – пора».

Таким образом, изменение характера поровой структуры сопровождается резким уменьшением прочности, что соответствует перколяционному переходу в рассматриваемой керамике.

Вид порового пространства и размер пор также существенно влияют на прочность материала. Установлено, что предел прочности тем больше, чем меньше средний размер пор и дисперсия, а экстраполяция данной зависимости на нулевую пористость (рис. 7) показала, что прочность исследуемой керамики составит около 3,5 ГПа, что соответствует оценкам прочности оксида алюминия, имеющимся в литературе\*.

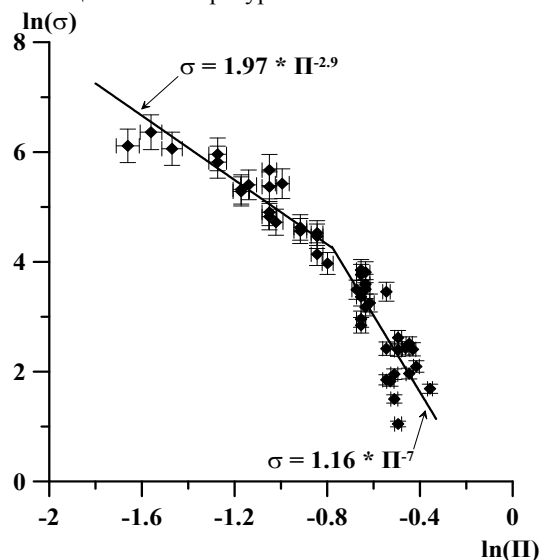


Рисунок 6 – Зависимость предела прочности на сжатие от пористости в керамике на основе порошков различной дисперсности

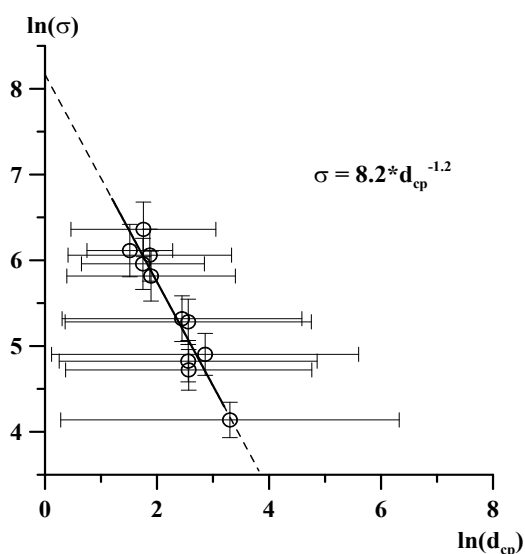


Рисунок 7 - Зависимость предела прочности на сжатие от среднего размера пор и дисперсии в исследуемой керамике

Проведен анализ влияния размеров структурных элементов, определенных из рентгенографических данных, на механические свойства материала. Установлено, что увеличение размера структурных элементов приводит к увеличению прочности, зависимость имеет вид степенной функции. По-видимому, это обусловлено тем, что прочность в исследуемых керамиках минимальна при низких температурах спекания, когда размер структурных элементов (D) не растет и пористость не уменьшается. С другой стороны, в исследуемых материалах D растет только при повышенной температуре спекания, когда происходит заметный рост структурных элементов с уменьшением пористости.

Таким образом, полученный комплекс результатов позволяет направленно регулировать структуру и свойства керамических материалов на основе порошков оксида алюминия различной дисперсности. Это дает возможность на практике получать разнообразные структуры как высокопористые, так и практически с нулевой пористостью с заданным комплексом физико-механических свойств. Сохранение метастабильных модификаций оксида алюминия при термообработке плазмохимического порошка до температуры 1100°C позволяет применять плазмохимический порошок  $Al_2O_3$  в качестве катализатора для доокисления выхлопных газов двигателя внутреннего сгорания, способного эффективно работать в условиях повышенных температур без применения легирующих добавок. Керамические материалы на основе порошков  $Al_2O_3$  различной дисперсности найдут широкое применение в качестве носителей катализаторов, фильтров и мембран с оптимальным соотношением структуры и свойств.

## Выводы

1. Показано, что в процессе плазмохимического синтеза в порошке образуется больше высокотемпературной  $\alpha$ -модификации  $Al_2O_3$ , в отличие от промышленного метода получения глинозема. Средний размер кристаллитов не зависит от способов получения порошков и составляет около 25 нм. При температурах отжига выше 1000°C, в исследуемых порошках происходит интенсивная рекристаллизация.

2. В плазмохимическом порошке происходит резкий переход в стабильное состояние в узком интервале температур ( $\approx 1150-1200^\circ C$ ), носящий «взрывной» характер, что в процессе спекания приводит к активации диффузионных процессов и, следовательно, увеличению плотности.

3. Установлено, что в керамике на основе порошков различной дисперсности смена характера поровой структуры от керамического каркаса и большого порового пространства к изолированным порам и поровым кластерам происходит при пористости около 50% и сопровождается резким ростом микронапряжений. Распределение пор по размерам имеет бимодальный характер. Первый максимум обусловлен порами размером менее 5 мкм, второй – порами размером от 5 до 100 мкм. Оценка энергии активации процесса роста зерна при спекании, равная 23 ккал/моль, показала, что основным механизмом спекания является зернограничная диффузия.

## Литература

1. Соловьев С.А., Орлик С.Н. Структурно-функциональный дизайн катализаторов очистки газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания // Кинетика и катализ. – 2009, Т. 50, № 5, – С. 734-744
2. Троицкий В.Н., Батенин В.М., Климовский И.И., Лысов Г.В. и др. Получение ультрадисперсных порошков в плазме СВЧ-разряда. СВЧ-генераторы плазмы: физика, техника, применение // Энергетомиздат. М.: – 1988. – С. 175-221.
3. Косторнов А.Г. Пористые проницаемые материалы: научные основы формирования структуры и свойств, опыт изготовления и эффективного применения // Порошковая металлургия. – 1995. – №11/12 – С. 24-41.
4. Буякова С.П., Кульков С.Н. Формирование структуры пористой керамики, спеченной из нанокристаллических порошков // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. №11. – С. 6-11.
5. Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах. - М.: ИЛ, 1962. - 605 с.
6. Королев П.В., Кульков С.Н. Изменение микроструктуры и фазового состава ультрадисперсного плазмохимического порошка  $ZrO_2(Y)$  после ударно-волновой обработки // Перспективные материалы. – 1998. - №2. – С. 55-61.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

*Д.Ю. Чирков, С.В. Хартов, С.Г. Баякин, М.М. Симунин, А.Н. Залого, В.А. Бабанов*

Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 53,  
e-mail: chirkovdmitry89@yandex.ru

На сегодняшний день приоритетным направлением развития промышленности является разработка и усовершенствование технологий получения наноматериалов.

Углеродные наноматериалы широко применяются во всех отраслях современного производства: от создания композиционных материалов (бетоны, покрытия и т.д.) до применения углеродных нанотрубок в качестве нанотранзисторов в компьютерной технике [1].

Несмотря на колоссальные перспективы применения, основным ограничивающим фактором в получении углеродных наноматериалов (УНМ) является их высокая себестоимость. Широко применяемые современные методы получения УНМ имеют ряд недостатков, главными из которых являются: сложность технологического процесса, трудо- и энергоёмкость; этим обуславливается высокая стоимость конечного продукта. Выделяют две основные группы методов получения УНМ:

1. испарительные методы;
2. методы химического осаждения из газовой фазы.

Первая группа невозможна без нагревания до высоких температур и включает процессы, различающиеся по способу подвода тепла: электродуговой синтез, лазерно-термический синтез.

Вторая группа методов имеет значительно большее число вариаций, как по выбору исходных реагентов, так и по способам ведения процессов. Она обеспечивает более широкое управление процессом образования УНМ, в большей степени подходит для крупномасштабного производства и позволяет получать разнообразные по строению углеродные наноматериалы [2].

Группой ученых энерготехнологической компании ООО «Сибтермо» разработан новый процесс газификации бурого угля. При определенных технологических параметрах в слое угля с так называемым обратным дутьем формируется фронт неполной конверсии угля, движущийся навстречу воздушному потоку, который обладает рядом преимуществ по сравнению с классической технологией. Прежде всего, производимый газ абсолютно не содержит конденсируемых продуктов пиролиза угля, потому что они сгорают в потоке воздуха сразу же после выхода из угля, а продукты сгорания вступают в реагирование с раскаленным коксом и превращаются в газ, который (кроме азота, поступающего с воздухом) состоит в основном из водорода и оксида углерода ( $H_2+CO$ ). Отмывка газа от смол в классической технологии и последующая их утилизация - одна из главнейших проблем слоевой газификации. В том числе она связана с громоздкими сооруже-

ниями для переработки больших объемов воды, загрязненной фенолами и канцерогенными органическими соединениями. В новой технологии эта проблема полностью устранена - в производимом газе нет даже следов угольных смол. И это радикально удешевляет промышленное производство.

Особенность нового способа газификации является принципиальной для реализации рассматриваемого проекта промышленного производства углеродных нанотрубок со сверх низкой себестоимостью [3].

Указанная технология газификации на основе эффекта обратной тепловой волны защищена рядом отечественных и зарубежных патентов (RU2014883, RU2275407, RU2278817, UA78659, LV13464, EE00627, Евразийские патенты 008111B1, 007799B1 и др.). На текущий момент запущены 4 объекта, на которых прямое сжигание угля заменено на его газификацию согласно новому способу: три котельные в России и 2 блока ТЭЦ общей мощностью 210 МВт в Монголии (запуск произошёл в марте 2012 года).

В настоящее время общемировое количество запасов бурых углей насчитывают около 1,3 трлн.тонн. В России, только на Канско-Ачинском топливно-энергетическом комплексе, расположенном на территории Красноярского края, рентабельного для открытой добычи, угля более 100 млрд.тонн. При колоссальных запасах бурый уголь характеризуется как недорогое топливо со стабильной стоимостью, обусловленной следующими факторами:

1. поставщиков угля достаточно много и между ними существует острая конкуренция, которой сопутствует перепроизводство и незагруженные мощности по добыче;
2. цены на уголь на внутреннем рынке всегда ограничены мировыми ценами. Более 80 млн тонн российского угля (это более четверти добычи) поставляется на экспорт, соответственно, как только внутренние цены приближаются к мировым (за вычетом цен на транспортировку), угольные компании начинают разворачивать свои экспортные поставки на внутренний рынок и конкуренция обостряется [4].

Таким образом, использование газа, получаемого при сжигании бурых углей, является самым экономически выгодным исходным сырьем для получения УНМ.

Основная идея проекта заключается в разработке технологии производства углеродных наноматериалов, как сопутствующего продукта при производстве электроэнергии и тепла в процессе газификации бурого угля. Преимуществом предлагаемой технологии является получение наноматериалов, как до-



полнительного продукта газификации угля, что значительно снижает стоимость готовой продукции. Текущая рыночная стоимость составляет около 100 долл./кг для многостенных углеродных нанотрубок и 6400 долл./кг для одностенных. Модернизация одной котельной средних размеров (мощность 9,9 Гкал/час, совокупная годовая нагрузка 30 тыс. Гкал, общий штат 38 чел) позволит производить многостенные углеродные нанотрубки себестоимостью 0,85..3,45\$ за 1 кг (в зависимости от варианта модернизации и типа катализатора) в количестве 175 тонн в год. Котельная при этом сохраняет свою функцию элемента системы отопления. На рисунке 1 приведена схема предлагаемой технологии.

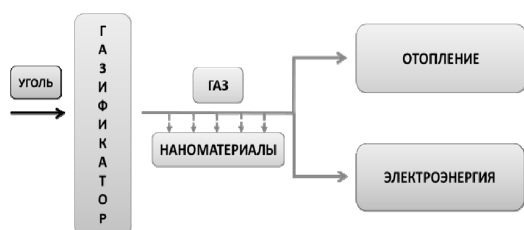


Рисунок – Схема технологии получения углеродных наноматериалов

Конечный продукт – технология получения углеродных наноматериалов, которая ориентирована на компании, занимающиеся разработкой и получением современных строительных, конструкционных и функциональных композиционных материалов. Проект направлен на переоборудование имеющихся угольных котельных, позволяющее производить и сбывать УНМ с целью снижения себестоимости электроэнергии и тепла. Технология рассчитана, как на крупные государственные предприятия, так и на предприятия среднего сегмента.

#### Литература

1. Сухно И.В., Бузько В.Ю. Углеродные нанотрубки. Часть 1. Высокотехнологичные приложения. Краснодар. – КубГУ. - 2008. - 55 с.
2. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены . М. : Логос. - 2006 . – 376 с.
3. Исламов С.Р. Энерготехнологическая переработка угля. Красноярск. - 2009. – 210 с.
4. Баякин С.Г. // Вестник СибГАУ .- №6. - (32). – 2010. – С. 26–29.

## РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ «НАНО» СТРУКТУР В ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ

*П.Г. Тамбиев, А.Э. Франк*

ТОО «Научно-производственное предприятие «Интеррин»  
Республика Казахстан, 050046, г. Алматы, проспект Абая, 191  
e-mail: info@interrin.kz, a.frank85@mail.ru

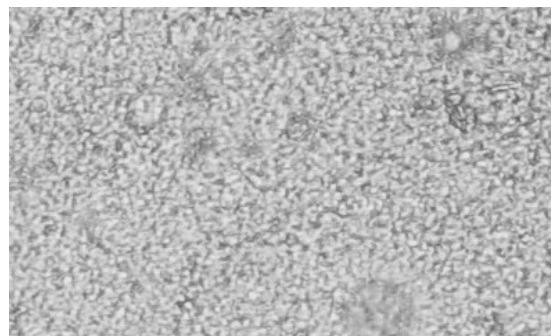
За долгий исторический период разработки и применения промышленных взрывчатых веществ были выработаны основные требования к компоновке рецептур взрывчатых веществ (ВВ) исходя из технологии их получения, условий заряжания и взрывания. Все эти принципы построения составов относятся и к эмульсионным взрывчатым веществам (ЭВВ), но имеются некоторые специфические условия получения и применения и трудности в рецептурно-технологическом плане. Следует отметить, что эмульсионные взрывчатые вещества, одни из немногих ВВ, удовлетворяющие основному требованию потребителей, которое сочетает высокую эффективность взрывных работ с их безопасностью.

В основе всех эмульсионных взрывчатых веществ лежит эмульсионная матрица, которая представляет собой обратную эмульсию типа «вода в масле», где водный раствор окислителя (дисперсная среда) тонко диспергирован в жидком горючем (дисперсионная среда). Уникальным представляется тот факт, что ЭВВ, имея компонентный состав, близкий к игданиту, по уровню водоустойчивости и взрывчатым характеристикам приближается к гранулолу, а в некоторых случаях и превосходит его. Все положительные свойства ЭВВ достигается за счет эмульсионной структуры, которая обеспечивает максимальную поверхность контакта окислителя и горючего, а также высокую плотность заряда. Поверхность контакта окислителя и горючего в эмульсионных составах в 2000 раз больше гранулированных типа AN-FO, что и определяет превосходные условия протекания взрывчатого превращения. Следовательно, для повышения эффективности ЭВВ необходимо изготавливать эмульсии высокой «нано» дисперсности.

С другой стороны, увеличение межфазной поверхности приводит к повышению поверхностной энергии раздела фаз, и вследствие это ЭВВ находятся в нестабильном состоянии и склонны к разрушению структуры. Согласно теории стабилизации эмульсии в соответствии с формулой Лапласа, минимальная поверхностная энергия будет наблюдаться у дисперсных систем с малым межфазным натяжением и при радиусе капель, стремящимся к бесконечности. Размер частиц дисперсной фазы в эмульсиях ЭВВ должен быть как можно меньше, поэтому единственным способом повышения их стабильности является снижение межфазного натяжения. Это достигается введением в эмульсию определенного класса поверхностно-активных веществ – эмульгаторов.

ТОО НПП «Интеррин» уже на протяжении двух десятков лет занимается разработкой эмульсионных взрывчатых веществ и их совершенствованием. Результатом этих работ является создание водо-

масляной эмульсии с применением фирменного эмульгатора пигментного П отечественного производства. Благодаря использованию эмульгатора пигментного П и оптимальному выбору рецептурно-технологических параметров, удалось получить эмульсию «нано» структуры, не уступающей по своим техническим показателям лучшим зарубежным образцам. На рисунке изображена структура водомасляной эмульсии ТОО НПП «Интеррин», выполненная в проходящем свете при 1000 кратном увеличении на оптическом микроскопе «ENAMED-2» (Германия).



*Рисунок - Структура водомасляной эмульсии*

Размеры частиц окислителя в эмульсии составляют 1-2 мкм, а толщина масляной пленки между ними – 0,1 мкм. Благодаря такой «нано» структуре, ЭВВ на основе данной эмульсии обладают высокими взрывчатыми характеристиками, хорошей водоустойчивостью и длительным сроком хранения.

Матричная эмульсия для приготовления ЭВВ выпускается с отрицательным кислородным балансом таким образом, чтобы получить взрывчатые смеси, сбалансированные по кислороду при различных соотношениях эмульсии и аммиачной селитры в зависимости от условий применения (сухие или обводненные скважины) и методов заряжания (механизированный или ручной). Данная эмульсия послужила основой для создания эмульсионных ВВ, названных Интерритами. Разработано шесть видов марок интерритов: 20, 20П, 20Э, 40, 40Т и 70, которые успешно применяются в настоящее время.

Одновременно с развитием эмульсионных ВВ, ТОО НПП «Интеррин» уделяет большое внимание совершенствованию гранулированных ВВ. Последним достижением в области разработки гранулированных ВВ для механизированного заряжания на подземных горных работах является создание нового ВВ – Игдарин. Новизной данного состава является применение вместо чистого дизельного топлива эмульсифицированного горючего, состоящего из

микрокапель воды, тонко диспергированных в дизельном топливе с помощью эмульгатора пигментного П. Высокодисперсные, в пределах размерного ряда 10-20 мкм, частицы воды при детонации заряда превращаются в паровые пузырьки. Паровые пузырьки мгновенно схлопываются, дробят топливные капли на мельчайшие частицы с ростом объема в 50-100 раз, увеличивая дополнительно тем самым площадь соприкосновения горючего с окислителем и соответственно КПД взрыва.

Использование эмульсифицированного горючего, которое обладает более высокой вязкостью по сравнению с дизельным топливом, устраняет расслоение, пыление и вынос ВВ из зарядной полости при пневмозарядании. За счет отсутствия выноса компонентов ВВ из заряда состав после пневмозарядания сохраняет свои первоначальные качества, обеспечивающие полноту протекания химических

реакций при взрыве, тем самым увеличивается объем взорванной массы. Снижается удельный расход ВВ, повышается КИШ.

На сегодняшний день Игдарин успешно применяется на открытых и подземных рудниках ТОО «Корпорация «Казахмыс», а общий объем изготавливаемых ВВ ТОО НПП «Интеррин» составляет свыше 50 тысяч тонн в год.

Таким образом, освоение производства и применения ЭВВ, ориентированного на доступное сырье и эмульгатор, изготавливаемые в Казахстане и обеспечение этого производства технологическими линиями и оборудованием, проектирование и изготовление которых ведет НПП "Интеррин" позволяет казахстанским горнодобывающим предприятиям выйти на новый, более современный уровень производства.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИТНО-СОДОВЫХ ЩЕЛОКОВ – ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ТРОТИЛА

Н.Ю. Сугак<sup>1</sup>, П.С. Шиновников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Бийский технологический институт, кафедра ХТЭМИ, 650305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27,

<sup>2</sup>ФКП «Бийский олеумный завод»

e-mail:snu@bti.secna.ru

В работе представлены результаты исследования и разработки способов переработки отходов производства тротила, образующихся на стадии очистки тротила-сырца от примесей.

В производстве тротила второго сорта, в котором используют сульфитно-содовую очистку продукта от примесей, образуются отходы сульфитно-содовых щелоков. Их утилизация осуществляется упариванием и последующим сжиганием при использовании природного газа в токе воздуха. При этом (по данным цеха № 3 ФКП БОЗ) образуется «огарок», основным компонентом которого является сульфат натрия, содержащий до 14% карбоната натрия.

«Огарок», содержащий более 4% карбоната натрия, не может быть использован в производстве водостойкого бетона, поэтому не находит потребителя и в действующем производстве подлежит уничтожению. Уничтожение твердых отходов производится вывозом в отвал, что значительно ухудшает экологические показатели производства.

Аналитические и экспериментальные исследования показали несколько возможных способов переработки сульфитно-содовых щелоков, позволяющих получать дополнительные продукты и устраняющие образование безвозвратных отходов производства:

- аммиачный способ получения бикарбоната натрия и сульфата аммония (из сульфата натрия, аммиака и углекислого газа) [1];
- получение соды и сульфида кальция по методу Леблана (при плавлении сульфата натрия, известняка и угля во вращающихся печах при температуре 950–1000 °С) [2];
- метод сернокислотного модифицирования карбонатно-сульфатной смеси солей натрия, позволяющий получать сульфат натрия с содержанием карбоната натрия менее 0,1% [3];
- «известковый метод», позволяющий получать 25%-ю гидроокись натрия или после ее насыщения углекислым газом регенерировать карбонат натрия (более 50 % по расчетным данным стадии очистки) [4].

Два последних метода, позволяют получать дополнительные продукты с минимальными материальными затратами, так как для их реализации используется дешевое сырье: регенерированная серная кислота и известковое молоко.

В основу предлагаемого способа переработки сульфитно-содовых щелоков тротилового производства положен «метод сернокислотного модифицирования» безводной смеси солей сульфата и карбоната натрия, обозначенной в литературе, как «про-

мышленный беркейт» [3]. Достоинством данного метода по сравнению с другими является возможность получения химически чистого сульфата натрия.

Реализация этого метода даст возможность получения сульфата натрия в качестве дополнительного продукта высокого качества, который может быть использован не только как компонент водостойкого бетона, но и как исходный продукт производства таких важных в народном хозяйстве материалов как стекло, гипс и другие материалы.

В данной работе предлагается метод сернокислотного модифицирования, не получаемого после сжигания «огарка», а водного маточного щелока после упаривания. Из расчета материального баланса и химизма процесса сульфитно-содовой очистки тротила-сырца следует, что количество компонентов щелока после упаривания соответствует, нижеприведенному составу (таблица 1).

Таблица 1 – Состав сульфитно-содового щелока после упаривания

Компоненты	Содержание, %
1 Неорганические соли	24,34
- NaNO <sub>2</sub>	1,44
- Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,64
- NaHSO <sub>4</sub>	2,47
- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,13
- NaHCO <sub>3</sub>	4,34
- NaHSO <sub>3</sub>	3,82
- Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	11,65
2 Органические соли	13,51
- CNa(NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3,60
- C <sub>6</sub> HCH <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ONa	2,16
- C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COONa	5,46
- C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ONa	2,29
3 Вода	60,24

Для проведения исследования процесса нейтрализации серной кислотой были использованы три модельные смеси солей (МС-1,2,3), состав которых представлен ниже (таблица 2) и соответствует расчетным данным материального баланса производства.

Таблица 2 – Состав модельных смесей солей

МС	Компоненты МС	Содержание	
		г	%
МС-1	1 МС-1 – 6,91 г		
	- NaNO <sub>2</sub>	1,44	8,4
	- NaHCO <sub>3</sub>	4,34	25,1
	- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,13	6,5
	2. Вода – 10,71 г	10,71	60,0
МС-2	1 МС-2 – 22,38 г		
	- NaNO <sub>2</sub>	1,44	2,6
	- Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,13	2,0
	- NaHCO <sub>3</sub>	4,34	7,8
	- NaHSO <sub>3</sub>	3,82	6,8
	- Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	11,65	20,8
	2 Вода – 33,57 г	33,57	60,0
МС-3	1 МС-3 – 20,42 г		
	- МС-1	6,91	13,5
	- C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ONa	13,51	26,5
	2 Вода – 31,63 г	31,63	60,0

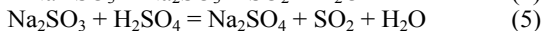
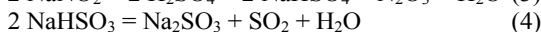
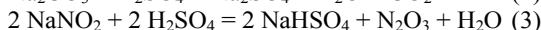
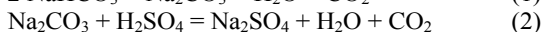
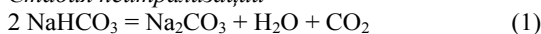
Процесс нейтрализации неорганических солей проводился в три этапа:

- 1) при температуре 80 °С – 40%-го водного раствора солей,
- 2) при температуре 120 °С – упаренного остатка солей,
- 3) при температуре 400 °С – при прокаливании солей в муфельной печи.

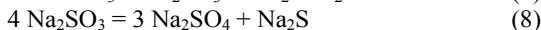
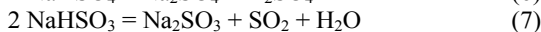
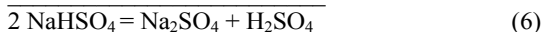
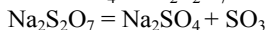
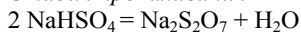
Такие условия лабораторных исследований моделируют предлагаемый нами промышленный процесс, то есть переход процесса нейтрализации из 40%-го водного раствора солей к его обезвоживанию и сжиганию продукта в печи.

Исходя из литературных данных и практических исследований, процесс получения сульфата натрия на всех стадиях, может быть представлен уравнениями реакций (1–10) [4, 5].

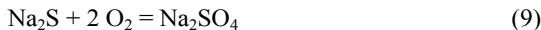
*Стадия нейтрализации*



*Стадия прокаливания*



*Стадия сжигания*



При проведении процесса нейтрализации солей МС-1 серной кислотой исследована зависимость скорости и степени протекания реакций (1–3) от концентрации и количества серной кислоты, от температуры и времени реакции. Исследования показали, что реакция (3) нитрита натрия с серной кислотой легко протекает в водном растворе при 80 °С.

Установлено, что скорость реакций (1,2) нейтрализации карбоната и бикарбоната натрия и полнота их протекания определяется кислотностью среды и не зависит от времени и температуры процесса (таблица 3).

Представлены данные исследований процесса нейтрализации МС-1, которые показывают, что процесс заканчивается при остаточной кислотности среды около 2,2 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (по данным анализа методом титрования водным раствором гидроокиси натрия NaOH).

Таблица 3 – Зависимость остаточной кислотности от времени реакции и температуры при нейтрализации в водном растворе

Условия: МС-1 – 6,91 г; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 7,13 г (теоретическое количество H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> исходя из реакций (1–3))

Время реакции, мин.	30	60	90	90	90
Температура, °С	80	80	80	90	140
Остаточная концентрация [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ], %	2,24	2,44	2,54	2,08	2,44

Исходя из остаточной кислотности и расчета количества вступившей в реакции (1, 2) серной кислоты установлено, что в 40%-ом водном растворе щелока степень протекания этих реакций составляет около 60 %. После упаривания кислого раствора солей и последующего прокаливания при 400 °С процесс нейтрализации МС-1 завершается и полученный продукт при теоретическом количестве (100%) серной кислоты содержит около 4,5 % карбоната натрия (таблица 4). При использовании серной кислоты в избытке 25 %, по данным дериватографического анализа, продукт содержит только сульфат натрия.

В таблице 4 приведены данные состава продуктов, полученных при нейтрализации МС-1 и МС-2 при температурах 120 и 400 °С (соответственно при упаривании и прокаливании).

При проведении нейтрализации солей МС-2, содержащей сульфит и гипосульфит натрия использовалась серная кислота в количествах 80 и 110 % исходя из теоретически необходимого количества по реакциям (1–5). При недостатке серной кислоты (количество – 80 %) продукт содержит 4,0 % карбоната натрия. Использование 10 % избытка серной кислоты, остаточной кислотности 6,4 % – при проведении процесса в водном растворе реакции (5) протекает на 60 %.

После прокаливания и сжигания, как видно из приведенных результатов, получен продукт с содержанием карбоната натрия не более 0,1 % (обозначения 1–2 данных анализа на дериватографе «Паулик ЭРДЕЙ», рисунок 1).

Значительное количество сульфата натрия при прокаливании (при 400 °С) может образовываться по реакции диспропорционирования сульфита натрия (8). При этом в отсутствие серной кислоты сульфид натрия по этой реакции, по расчетным дан-

ным, образуется в количестве 17,5 %. Как видно из таблицы 4 в присутствии серной кислоты вклад реакции диспропорционирования в процесс образования сульфита натрия значительно снижается. Причем даже увеличение количества серной кислоты с 80 % до 110 % от теоретически необходимого приводит к снижению содержания сульфида натрия в продукте 3,7 % до 2,9 %.

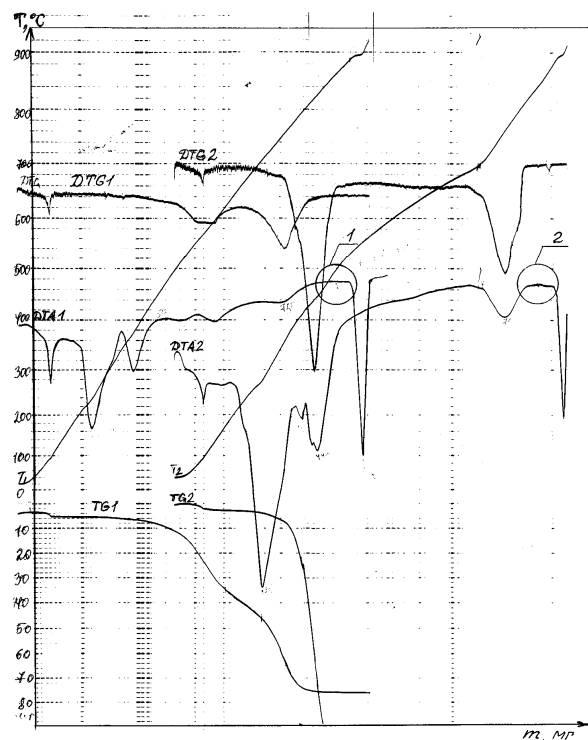


Рисунок 1 – Дериватограмма продуктов прокаливания

На производстве сульфид натрия окисляется воздухом в печи сгорания щелоков в токе мазута до сульфата натрия по реакции (9). Поскольку это весьма токсичное вещество, то полнота протекания этой реакции является важной задачей.

Таблица 4 – Состав продуктов после упаривания

МС	Количество H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Состав продуктов, % после упаривания				
	г	%, по реакциям		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
		1–3	1–5				
МС-1, 6,91 г	7,1	100	-	7,8	11,0	81,2	-
	8,9	125	-	11,0	9,0	80,0	-
МС-2, 22,4 г	15,8	100	80	4,5	17,5	68,0	17,0
	19,1	100	110	6,4	4,4	73,8	15,4

Снижение содержания сульфида натрия в щелоке за счет использования серной кислоты может, в этой связи, положительно сказаться на стадии его сжигания.

В реальном производстве маточный щелок содержит органические натриевые соли тринитробензойной кислоты, нитроформа, пикриновой кислоты,

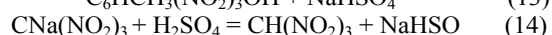
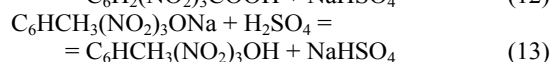
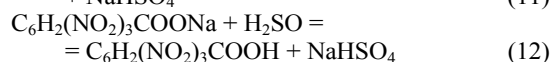
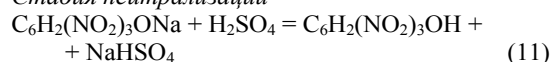
тринитрокрезола, которые, теоретически, могут взаимодействовать с серной кислотой.

Таблица 5 – Состав продуктов после прокаливания

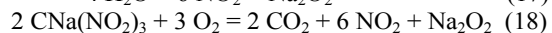
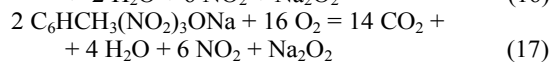
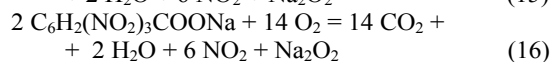
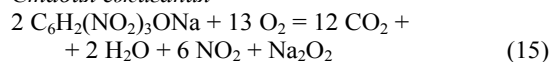
МС	Количество H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Состав продуктов после прокаливания, %			
	г	%, по реакциям		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S
		1–3	1–5			
МС-1, 6,91 г	7,1	100	-	4,5	95,5	-
	8,9	125	-	0,0	100,0	-
МС-2, 22,4 г	15,8	100	80	4,0	92,3	3,7
	19,1	100	110	0,1	97,0	2,9

Исходя из наличия этих примесей, может быть, представлен химизм протекания возможных побочных реакций имеющих место в процессе нейтрализации маточного щелока (образующегося в процессе сульфитно-содовой очистки тротила) серной кислотой, а также химизм процесса.

*Стадия нейтрализации*



*Стадия сжигания*

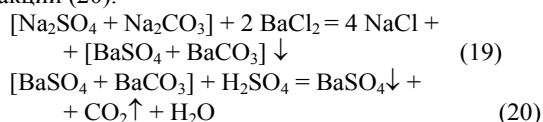


Была исследована третья модельная система МС-3, которая помимо неорганических солей МС-1 содержит тринитрофенолят натрия в количестве 13,5 % (таблицы 1,2). При использовании серной кислоты с избытком 25 % по сравнению с теоретически необходимым исходя из реакций (1–3) в процессе нейтрализации в 40%-ом водном растворе при температуре 80 °С после охлаждения при 0–5 °С в течение суток была выделена из смеси с тринитрофенолятом натрия пикриновая кислота с выходом 18 %, идентификация которой осуществлялась по температуре плавления, окраске и характеру горения [6]. При температуре выше 20 °С из полученного раствора кристаллизации солей или пикриновой кислоты не наблюдалось.

Таким образом, при проведении процесса нейтрализации маточного щелока при температуре выше комнатной нет опасности выпадения осадка органических примесей нитропроизводных и нитроформа, растворимость которого в воде значительно выше.

Анализ состава солей после нейтрализации модельных смесей МС-1 и МС-2 проводился экспери-

ментально-расчетным методом. Навеску продукта в водном растворе обрабатывали двуххлористым барием по реакции (19). Выпавшие из водного раствора соли сульфата и карбоната бария выделяли, высушивали и взвешивали. Безводную смесь солей анализировали на содержание в ней карбоната бария по реакции (20).



Количество сульфата натрия определяли расчетным путем исходя из количества выделенного сульфата бария, а количество карбоната исходя из объема выделяющегося углекислого газа по реакции (20). При этом использовались эмпирические данные, представленные в таблице 6.

Таблица 6 – Зависимость объема углекислого газа от количества карбонатов натрия и бария при воздействии на них 96 %-й серной кислоты

BaCO <sub>3</sub> , г	0,10	0,20	0,40	0,50	0,80
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , г	0,07	0,10	0,20	0,30	0,40
CO <sub>2</sub> , мл	2,50	3,50	5,50	7,80	9,50
CO <sub>2</sub> , г	0,03	0,04	0,08	0,12	0,17

Принятая в работе методика анализа позволяла в процессе исследования контролировать наличие карбоната натрия в продукте и выполнять расчеты состава солей на стадии нейтрализации в водном растворе (с относительной погрешностью около 10 %).

В результате проведенных лабораторных исследований процесса нейтрализации трех модельных смесей сульфитно-содовых щелоков серной кислотой установлено:

1) для полноты протекания процесса необходим избыток серной кислоты 10 % от теоретически необходимого по основным реакциям (1–5); остаточную кислотность 40%-го водного раствора щелока около 6,4 %;

2) при проведении процесса в водном растворе при 80 °С реакции взаимодействия сульфита натрия и карбоната натрия с серной кислотой протекают соответственно на 60 % и на 99,9 % – при последующем обезвоживании и прокаливании при 400 °С;

3) за счет взаимодействия с серной кислотой только 40 % сульфита натрия по реакции диспропорционирования (8) разлагается при высокой температуре с образованием сульфида натрия, что позволяет значительно снизить содержание этой нежелательной примеси, которая в промышленных условиях окисляется воздухом в печи до сульфата натрия по реакции (9);

4) после нейтрализации смеси неорганических солей, содержащих до 13,5 % тринитрофенолята натрия, получен раствор растворимых в 40%-ом водном растворе при комнатной температуре продуктов, то есть при ведении процесса в промышленных условиях исключается опасность кристаллизации из рабочего раствора органических нитропроизводных;

5) в результате проведения процесса в три стадии: в растворе, при обезвоживании и прокаливании получен сульфат натрия, содержащий 0,1 % карбоната натрия.

На основании проведенных экспериментальных исследований предлагается в действующую технологическую схему процесса утилизации сульфитных щелоков включить аппарат-нейтрализатор, установить его после скруббера и перед сборниками щелоков. Проведенные предварительные инженерно-технологические расчеты показали, что для этого может быть использован типовой аппарат – смеситель, используемый в сернокислотном производстве: емкостного типа с механической мешалкой (с частотой вращения 50 мин<sup>-1</sup>), объемом 1 м<sup>3</sup>, чугунный, футерованный изнутри стекломалью, снабженный рубашкой для обогрева. В нейтрализатор одновременно со щелоком из скруббера подавать 92%-ю денитрованную серную кислоту в расчетном количестве, обеспечивающем остаточную кислотность около 6,4%-ов при времени пребывания реакционной массы в аппарате 15 минут. Температуру в аппарате поддерживать около 80 °С подачей конденсата в рубашку [10].

При внедрении стадии нейтрализации в технологическую схему процесса утилизации сульфитно-содовых щелоков возможно решение ряда производственных задач:

- 1) получение сульфата натрия высокого качества, с содержанием примеси карбоната не выше 0,1 %, который может быть реализован в качестве дополнительного продукта [7,8];
- 2) сульфат натрия может перерабатываться непосредственно на заводе с целью получения других полезных материалов, например: гидроксид натрия (по «известковому методу») или при её последующем насыщении углекислым газом карбонат натрия, а также сульфат кальция (гипс) [9];
- 3) улучшение экологических условий производства за счет устранения отходов;
- 4) улучшение экономических показателей производства тротила и серной кислоты за счет реализации дополнительного продукта.

#### Литература

1. Общая химическая технология / под ред. И.Э. Фурмер. – М.: Высшая школа, 1974. – 270 с.
2. М.И. Некрич, М.П. Ковалева, Ю.И. Черняева /Общая химическая технология – М.: Химия. - 1979. – 304 с.
3. ВИНТИ N РЖ 98.16Л42 19Л: Глинозем; производство; отходы; содо-сульфатная смесь; модифицирование; сернокислотное / Р.Ю. Зиннок, Л.В. Коваленко. – Пермь: Перспект. хим. технол. и матер.: междунар. науч.-техн. конф., 1997. – С. 61
4. И.П. Мухленов. Общая химическая технология: учебник для химико-технологических вузов. –2-е изд., перераб. /– М.: Высшая школа, 1970. – 300 с.
5. М.М. Петров, Л.А. Михилев, Ю.Н. Кукушкин / Неорганическая химия. –2-е изд., пер. и доп. /– Л.: Химия. - 1976. – 480 с.

6. Е.Ю. Орлова / Химия и технология бризантных взрывчатых веществ. – 2-е изд., перераб. и доп. / Л.: Химия, 1973. – 688 с.

7. ВИНТИ N РЖ 98. 10М258П 19М: пат. С 04 В28/00; С 04В 28/00 Россия. Бетон добавки; комплексный состав / Русинов А.В., Баев С.М.; опубл. 1998.

8. ВИНТИ N РЖ 98. 14М150П 19М: пат. С 04 В 35/14 Россия. Керамические изделия; изготовление; шихта; состав / Ю.П. Гладких, В.И. Завражина; опубл. 1998.

9. ВИНТИ N РЖ 98. 16М128П 19Л: пат. С 03 С 6/04 США. Стекло; нейтральное поглощающее УФ-излучение; состав получение; ильменит; применение / Хигби Пэйдж Л., Пенрод Брэт И., Чендж Джозеф, Бейкер Родней Г.; опубл. 1998.

10. Н.Ю. Сугак, О.В. Пугачева. Способы утилизации отходов сульфитно-содовой очистки в производстве тротила // Современные проблемы технической химии: международная научно-техническая и методическая конференция (22-23 декабря 2004 г.). – Казань: Изд-во КГТУ.- 2004. – С. 6.



## ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

*А.В. Собачкин, В.И. Яковлев, А.А. Ситников*

Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,  
656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, e-mail:anicpt@rambler.ru

Электродуговая наплавка занимает прочные позиции в производстве и реновации деталей, узлов и агрегатов машин и механизмов различных отраслей промышленности. В результате наплавки при изготовлении деталей можно получить рабочую поверхность, обладающую необходимым комплексом свойств: износостойкостью, термостойкостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью и т.п. При этом, за счет модифицирования поверхности детали, можно значительно увеличить срок службы оборудования в целом, что особенно важно, если от надежности и долговечности последнего зависит работа высокопроизводительного оборудования, а замена таких деталей связана с длительными простоями агрегатов [1].

Эффективность наплавки определяется правильным выбором состава наплавленного металла исходя из условий работы детали и основного вида изнашивания. Например, одним из способов достижения высокой износостойкости является введение в поверхностный слой изделия твердых сплавов, таких как тугоплавкие карбиды металлов ( $Fe_3C$ ;  $Mn_3C$ ;  $Cr_7C_3$ ;  $W_2C$ ;  $WC$ ;  $VC$ ;  $TiC$ ;  $V_4C$ ,  $Mo_2C$ , и др.). Однако, технология изготовления легированной и высоколегированной такими компонентами наплавочной проволоки сплошного сечения, так необходимой для износостойкой наплавки, является очень трудоемким, сложным, дорогим и экономически невыгодным процессом, под силу только крупным комбинатам и метизным заводам.

Производство высоколегированных электродных материалов для наплавки относительно просто решается с помощью порошковой проволоки. По сравнению с проволоками сплошного сечения, порошковые проволоки обеспечивают более значительные возможности для легирования наплавленного металла. Порошковая наплавочная проволока представляет собой трубчатую проволоку, заполненную порошкообразным наполнителем. Однако, существующие методы получения компонентов порошкообразного наполнителя с содержанием высокотвердых карбидов, боридов, нитридов металлов, далеки от совершенства. Они характеризуются значительными энергетическими затратами, сложностью и многостадийностью технологических циклов (атмосфера аргона при повышенном давлении, отлив в изложницы, длительный гомогенизирующий отжиг), малой производительностью и не всегда обеспечивают требуемое количество и качество материалов по чистоте.

В связи с этим, можно сделать вывод, что известные и используемые до этого времени материалы для производства порошковых наплавочных материалов в целях повышения износостойкости дета-

лей не удовлетворяют современным потребностям предприятий различных отраслей промышленности по своим физическим, механическим свойствам либо по их стоимости. Выход следует искать в создании новых материалов или композитов, отвечающих требованиям работы изделий на их основе в заданных условиях среды.

Одним из перспективных методов получения порошковых материалов является механически активируемый самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на сочетании механоактивации и СВС и представляющий собой двухстадийный процесс [2]. На первом этапе реакционная шихта обрабатывается в течение сравнительно короткого времени в энергонапряженном аппарате – активаторе, на втором – используется в качестве реакционной смеси для СВС.

В связи с этим целью работы является апробация технологии механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для создания ультрадисперсных порошковых наплавочных материалов нового класса.

Благодаря таким особенностям СВС, как высокая температура процесса, высокая скорость внутреннего саморазогрева, протекание реакций в условиях резкого градиента температур, метод позволяет получать материалы с повышенными свойствами, а в ряде случаев удается синтезировать композиции, получение которых другими известными способами требует больших затрат и сложного дорогостоящего оборудования либо вообще невозможно. Однако, несмотря на очевидные преимущества синтеза материалов методом СВС, основным фактором, сдерживающим широкое промышленное использование метода, является проблема воспроизводимости структуры и свойств материалов.

Эффективным средством, позволяющим целенаправленно влиять на структурное состояние реакционной шихты и параметры СВС, обеспечивая тем самым возможность регулирования механизмов фазо- и структурообразования материалов в процессе синтеза, а также воспроизводимости результатов, является предварительная механоактивационная обработка [3].

В общем случае продукт механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза характеризуется более тонкой и гомогенной структурой при повышенной глубине превращения по сравнению с СВС-продуктами без использования механоактивации. Кроме того, особенности взаимодействия реагентов в механоактивированных материалах (снижение температуры и увеличение скорости химического реагирования) обеспечивает возможность проведения процесса на воз-

духе без окисления. При этом, механоактивация позволяет получать методом СВС легированные материалы с повышенной концентрацией легирующих элементов (выше значения предельной растворимости).

Следует отметить, что СВС-реакцию можно проводить и с использованием «инертных» в химическом плане добавок (матриц), при использовании которых реакция синтеза предварительно механоактивированных веществ происходит в объеме этой матрицы [4]. Подобные добавки являются эффективным средством модифицирования структуры СВС-материалов. «Инертные» матрицы, не меняющие процессы химического реагирования, снижают температуру и скорость горения и приводят к сильному модифицированию структуры СВС-материалов (существенно уменьшается размер зерна, повышается однородность структуры). Это связано с тем, что, выполняя функции относительно инертного разбавителя, матрицы одновременно являются дополнительными центрами кристаллизации на ранней стадии структурообразования, способствуя процессу гетерогенного зародышеобразования уже на стадии первичного структурообразования.

Еще одной особенностью применения механической обработки порошковой смеси в активаторе является возможность получения в конечном продукте ультрадисперсных и наноразмерных фаз.

Так, проблемной НИЛ «СВС-Материаловедения АлтГТУ» экспериментально опробован способ введения в сердечник порошкового электрода упрочняющей фазы в виде ультрадисперсного карбида титана, синтезированного в никель-хромовой матрице. Данный композит был получен методом механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Наплавка разработанным порошковым электродом обеспечивает такой химический состав наплавленного металла, который чрезвычайно трудно получить обычным металлургическим путем.

Изготовление порошкового электрода производилось по следующей технологической схеме. Первой операцией является подготовка порошка. Она заключается в прокалке порошка и выборе необходимой грануляционной группы. Подготовка компонентов электродной шихты и условия проведения этой подготовки во многом определяют свойства наплавленного покрытия: равномерность наплавленного слоя, однородность его структуры и отсутствие дефектов наплавки.

На следующем этапе для получения требуемого композита подготовленные порошки углерода, титана и никель-хрома смешиваются в определенном соотношении. Порошковая смесь подвергается механической активации в планетарной шаровой мельнице-активаторе АГО-2С в течение заданного интервала времени. После обработки порошковой смеси в активаторе ее частицы приобретают характерную осколочную форму, а в целом смесь представляет собой слоистый композит. Для определения размеров частиц полученной порошковой смеси и установления ее тонкой структуры использовался растровый электронный микроскоп CarlZeiss EVO

50 XVP, с максимальным увеличением до 1 млн. крат и разрешающей способностью 2 нм. Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ-анализа) порошковой механоактивированной смеси состава Ti + C + NiCr приведены на рисунке 1.

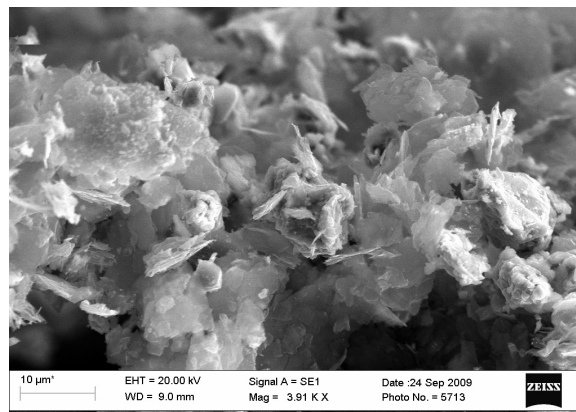


Рисунок 1 – РЭМ-изображение порошковой смеси исходного механокомпозита после обработки в активаторе

Затем в полученной смеси проводится СВС-реакция, необходимая для синтеза карбида титана в никель-хромовой матрице. Синтез осуществлялся в режиме фронтального послойного горения без создания дополнительных условий его протекания. В результате реакции синтезируется требуемый композит вида TiC + NiCr с выбранным процентным разбавлением металлом матрицей. Получившаяся смесь является готовым порошком для наплавки.

Был выполнен спектральный энергодисперсионный анализ (ЭДС-анализ) полученного СВС-механокомпозита. ЭДС-анализ проводился на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50, снабженном микроанализатором EDS X-Act (Oxford Instruments) с Si-drift детектором. Прибор позволяет производить анализ элементов В-U. Разрешение по Mn K $\alpha$ =133 эВ. Результаты ЭДС-анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты энергодисперсионного анализа СВС-механокомпозита

Элемент	Весовой % содержания
C	42.97
Ti	20.38
Cr	4.56
Ni	19.45

Для проведения экспериментальной наплавки и установления практической возможности использования СВС-порошков в целях создания на поверхности изделия износостойкого слоя использовался порошковый электрод, содержащий смесь механоактивированных СВС-композитов состава TiC + NiCr (X % масс.). Наплавка ручным электродуговым способом осуществлялась на образцы из стали 45.

В работах [5, 6] установлено, что микротвердость наплавленного слоя при использовании данных электродов в несколько раз превосходит микро-

твердость материала основного металла (сталь 45) и возрастает при увеличении процентного содержания карбидов в матрице наплавочного порошка. Исходя из этого, можно прогнозировать значительный прирост к износостойкости деталей.

Для подтверждения этого в лабораторных условиях были проведены исследования по определению весового износа покрытий в зависимости от степени разбавления металлом матрицы. В качестве испытательного оборудования использовалась машина трения, предназначенная для испытаний различных фрикционных и смазочных материалов на трение и износ с максимальным моментом трения 40 Н·м и максимальной частотой вращения шпинделя 3000 мин<sup>-1</sup>. Для выбора параметров испытаний использовался ГОСТ 17367-71 «Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закреплённые абразивные частицы».

Результаты испытаний по определению весового износа наплавленных покрытий в зависимости от степени разбавления металла матрицы карбидами представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Износостойкость наплавленных покрытий

Серия испытаний	Весовой износ, г			
	Степень разбавления металлом матрицы, % масс.			Сравнительное испытание (сталь 45)
	90	80	70	
1	0,0487	0,0523	0,0372	0,2581
2	0,0391	0,0341	0,0259	0,2422
3	0,0471	0,0382	0,0228	0,2329
4	0,0464	0,0302	0,0132	0,2174
5	0,0352	0,0273	0,0155	0,2283
6	0,0487	0,0523	0,0372	0,2581

По результатам исследования износостойкости установлено, что наплавленные дуговым способом покрытия из порошков СВС-механокомпозигов состава TiC + X % NiCr с 90 % степенью разбавления металлом матрицы имеют меньшую сопротивляемость изнашиванию, что можно объяснить более высоким содержанием металла матрицы. При снижении степени разбавления металлом матрицы композиита повышается интенсивность перехода карбидообразующих элементов из порошков СВС-механокомпозигов в наплавленный металл, что обеспечивает повышение износостойкости и твердости покрытия.

#### Выводы

Метод механически активируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза позволяет создавать и использовать ультрадисперсные порошковые СВС-материалы в качестве сердечника порошкового электрода (проволоки). Использование подобных порошковых электродов (порошковой

проволоки) для электродуговой наплавки обеспечивает оптимальную структуру наплавленного слоя с равномерным распределением упрочняющего зерна по объему наплавки [7, 8].

Результатом наличия такой структуры является высокая микротвердость рабочей поверхности изделия и, как следствие, хорошая сопротивляемость абразивному износу.

Таким образом, применяемый способ повышения износостойкости с помощью порошковых электродов из СВС-материалов позволит существенно (в 3-5 раз) увеличить срок службы быстроизнашивающихся деталей и узлов (в частности, рабочих органов сельскохозяйственной техники, например стрелчатых лап культиваторов и сеялок).

#### Литература

1. Кащенко Ф. П., Беляев А. И. Реновация деталей металлургического оборудования наплавкой // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2006. – № 1. – С. 3–6.
2. Ляхов Н. З., Талако Т. Л., Григорьева Т. Ф. Влияние механоактивации на процессы фазо- и структурообразования при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. – Новосибирск : Параллель, 2008. – 168 с.
3. Евстигнеев В. В. Проблемы и направления развития промышленных интегральных СВС-технологий // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: материалы и технологии. – Новосибирск : Наука, 2001. – С. 19–31.
4. Евстигнеев В. В., Вольпе Б. М., Милукова И. В., Сайгутин Г. В. Интегральные технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. – М. : Высшая школа, 1996. – 284 с.
5. Ситников А. А., Яковлев В. И., Сейдуров М.Н., Татаркин М. Е., Собачкин А. В., Степанова Н. В., Резанов И. Ю. Структура и свойства наплавленных электродуговых покрытий из порошков механоактивированных СВС-композигов // Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты. – 2011. – № 3 (52). – С. 51–54.
6. Ситников А. А., Яковлев В. И., Собачкин А.В., Сейдуров М. Н., Татаркин М. Е. Покрытия из механоактивированных СВС-материалов для рабочих органов сельскохозяйственных машин, наплавленные ручным дуговым способом // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1/1. – С. 273–277.
7. А. В. Собачкин Структура износостойких покрытий из порошков СВС-механокомпозигов, наплавленных ручным дуговым способом // Сборник тезисов докладов конгресса молодых ученых, выпуск 2. – СПб. : НИУ ИТМО, 2012. – С. 182–184.
8. Ситников А. А., Яковлев В. И., Сейдуров М.Н., Камышов Ю. Н., Головин И. Ю. Исследование структуры наплавленных покрытий из механоактивированных СВС-композигов на основе смеси TiC + X % Me // Ползуновский альманах. – 2010. – № 1. – С. 157–160.

## НАНОТЕХНОЛОГИИ В СВАРОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*П.С. Оленев, Е.А. Сушко*

Юргинский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26,  
E-mail: kuznechik\_85@mail.ru

В начале 21 века возникла необходимость коренного повышения научно-технического уровня экономики во всем мире. Для решения этой задачи требуется проведение обширных научных исследований, а также массовое внедрение новых прогрессивных технологий в промышленное производство. Согласно прогнозам многих авторитетных организаций, приоритетными являются работы в области разработки наноматериалов и нанотехнологий. Именно они будут способствовать существенному повышению эффективности производства в таких областях, как машиностроение, энергетика, строительство, сельское хозяйство, медицина и др. [1].

Одно из важнейших направлений нанотехнологии - это получение наночастиц (нанопорошков) и их применение.[2] К наночастицам, как правило, относят такие объекты, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100нм и которые обладают качественно новыми функциональными свойствами. По мнению экспертов, применение нанопорошков позволит существенно усовершенствовать существующие технологические процессы, и создать качественно новую промышленную продукцию. Используя нанопорошки, например как добавки, можно значительно улучшить свойства различных материалов и продуктов(лекарств, смазочных материалов, топлив, полимеров, фильтров, геттеров, присадок к смазочным материалам, компонентов низкотемпературных высокопрочных припоев и др.) Нанопорошки - только один из многих имеющихся на сегодняшний день наноматериалов. Нанопорошки можно производить из различных материалов. Все наноматериалы, которые производятся в настоящее время, подразделяются на четыре группы: оксиды металлов, сложные оксиды (состоящие из двух и более металлов), порошки чистых металлов и смеси. У материалов в наноструктурном состоянии в несколько раз, по сравнению с обычном крупнокристаллическим материалом, повышается прочность. В отличие от обычных металлов, когда повышение прочности неминуемо приводит к существенному снижению пластичности, при наноструктурировании материал может сохранять пластичность [3].

В современном мире нанотехнологии и нанопорошки уже нашли свое применение в таких отраслях, как электроника, химическая промышленность, медицина и фармакология, косметология, точная механика и оптика, материаловедение, а также в сварочном производстве и др. Но следует отметить, что направления, касающиеся сварочного производства, пока являются новыми. Однако уже есть некоторые научные разработки в области внедрения нанотехнологии в сварочное производство.

Так, в работе [4] рассмотрено применение наноматериалов и высокотемпературной обработки

никельхромовых сплавов при электрошлаковом литье и электрошлаковой сварке. При этом возможно управление микро- и макроструктурой жаропрочных никельхромовых сплавов и их физико-механическими свойствами за счет введения в расплав наночастиц карбонитрида титана в виде нанокристаллов, которые в свою очередь служат центрами кристаллизации.

Нанопорошки применяют также при лазерной сварке. В настоящее время это один из способов сварки, где нанопорошки находят все большее применение.

В работе [5] приведена разработанная технология лазерной сварки с применением нанопорошка, позволяющая получать сварной шов с существенно улучшенными прочностными свойствами. Особенностью новой технологии- введение в сварной шов порошка тугоплавкого соединения(например карбида или нитрида титана ) с наноразмерными частицами. Это позволяет управлять процессом кристаллизации металла при сварке. Введение нанопорошка в сварной шов изменяет процесс зародышеобразования, которое происходит на наноразмерных частицах на границе контакта трех фаз (наночастица – зародыш - расплав) и резко изменяет строение и размер(морфологию и дисперсность) растущего зерна. Структура шва вместо игольчато-дендритной становится квазиравноосной и мелкодисперсной. Уменьшается размер неметаллических включений, соответственно повышаются механические свойства (прочность и пластичность) металла шва, возрастает в несколько раз относительное удлинение, увеличиваются предел прочности и предел текучести.

В работах [6,7] приведены результаты исследования процесса лазерной сварки с применением нанопорошковых инокуляторов. В качестве последних использовали тугоплавкие соединения TiN, TiC, а также их композиции, плакированные хромом. Подготовленную композицию наносили в виде суспензии на поверхность свариваемых пластин. Применение наномодификаторов позволяет повысить скорость увеличения сварки при той же мощности луча за счет увеличения коэффициента поглощения интенсивности лазерного излучения. При этом уменьшается ширина сварного шва, ЗТВ, улучшается качество соединения, измельчается структура металла сварного шва, существенно возрастают его механические характеристики. Наиболее эффективной оказалась вставка на основе меди М1. При этом сварное соединение с медной вставкой обладает высокой прочностью [8].

Помимо сварки плавлением наноструктурируемые материалы применяют при сварке давлением. Например, в работе [9] описывается применение наноструктурных материалов при диффузионной сварке жаропрочных никелевых сплавов. Для со-

хранения в сварном соединении структурной и кристаллографической ориентации исходного материала рассмотрена возможность использования в качестве промежуточного слоя при диффузионной сварке отмеченных сплавов пленок из никель-алюминиевого сплава с различным структурным состоянием: наноструктурные кристаллические монолиты интерметаллидов  $NiAl_3$ , полученные методом сверхбыстрой кристаллизации и осаждением из паровой фазы, а также многослойные пленки, состоящие из отдельных слоев никеля и алюминия. Установлено, что использование в качестве промежуточного слоя пленок в наноструктурном состоянии позволяет активизировать процесс диффузионной сварки никелевых сплавов.

Температуру процесса соединения в твердой фазе можно снизить, если в качестве присадок применить быстрокристаллизующиеся аморфизированные гомогенные ленты или композиционные тонкопленочные материалы с нанослойной структурой. В таких материалах вследствие неравновесного состояния тонкой структуры имеет место существенное снижение температуры, при которой интенсивно протекают диффузионные процессы. В качестве присадок разработаны и используются многослойные наноструктурные пленки, которые состоят из многослойных композиций различных металлических элементов. Эти пленки характеризуются высокими значениями сопротивления пластической деформации и упругого восстановления, а также целым рядом важных эксплуатационных характеристик: высокой твердостью, жаростойкостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью, устойчивостью против ударных воздействий, высокими значениями электросопротивления. Например, замена прослойки обычного алюминия (базовый вариант) на фольгу из нанослойных конденсатов позволяет снизить температуру сварки композита на  $80-100^{\circ}C$ , обеспечить качественное формирование неразъемного соединения при меньшем сварочном давлении [10].

Особенности контактной сварки алюминидов титана с использованием нанослойных алюминидо-титановых, алюминидо-никелевых и алюминидо-медных фольг рассмотрены в работах [11,12]. Исследовали диффузионную, электронно-лучевую и контактную сварку без использования наноструктурных фольг. Соединение, полученные данными способами, имели слабые прочностные характеристики и наличие трещин в шве и ЗТВ. В отличие от этих видов контактная сварка с применением наноструктурных фольг является перспективным способом соединения тугоплавких материалов. В экспериментах использовали сплав  $Ti-47A-1,5Cr-2Nb$ . При контактной сварке с использованием наноструктурных фольг наблюдается интенсивное выделение теплоты в стыке, что уменьшает время сварки, уменьшение грата и ЗТВ, температуры сварки, соединение имеет стабильную макроструктуру. Лучшие результаты достигнуты при использовании фольги толщиной  $60-100$  мкм, при использовании фольги толщиной более  $150$  мкм необходимо применить более жесткие режимы сварки [13,14]. Кроме сварки, нанопорошки используют еще в одном на-

правлении сварочного производства - при наплавке. Так, в работе [15] рассмотрены способы повышения твердости наплавленного слоя при индукционной наплавке. В качестве таких порошков применяли карбид титана и феррохром. Применение нанодисперсных порошков карбида титана, а также наплавка на сталь покрытий из шихты с добавлением феррохрома позволили получить твердость покрытий  $61-62$  и  $65-66$  HRC соответственно, т.е. достаточно высокую. Например, при поверхностной обработке износостойкого чугуна ИЧХ28Н2 с помощью  $CO_2$ -лазера с модифицированной добавкой (TiN+Cr) и скорости перемещения луча  $2$  м/мин происходило проплавление поверхности образца на  $3,2$  мм с образованием упроченного поверхностного слоя микротвердостью  $9,5$  ГПа. Это более чем в  $1,8$  раза выше микротвердости необработанного участка того же образца.

Нанопорошковые технологии также применяют с целью снижения концентраторов напряжений (дефектов). Например, в работе [16] рассмотрено повышение долговечности образцов из алюминиевого сплава с концентраторами напряжений. Исследовали влияние нанопокртия, состоящего из эпоксидной смолы и углеродных наночастиц, на концентраторы напряжений. Нанопокртие наносили в зону концентрации напряжений, влияние наноматериала заключалось в уменьшении распространения микротрещин в зону меньшей концентрации напряжений. Были проведены испытания при циклическом нагружении образцов с цилиндрическим отверстием в большей степени (на  $40\%$ ), чем для образцов с зенкованным отверстием (на  $20\%$ ) при содержании наночастиц соответственно  $0,5$  и  $1,5\%$ . Результаты исследования поверхности разрушения образца с нанокompозитным покрытием при испытании на долговечность показали, что покрытие плотно примыкает к поверхности и имеет место «залечивание» микротрещин за счет проникновения нанокompозита в ее полость.

#### Литература

1. Патон Б.Е., Ищенко А.Я., Устинов А. И. Применение нанотехнологии неразъемного соединения перспективных легких металлических материалов для аэрокосмической техники // Автоматическая сварка. 2008.- №12.- С.5-12.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 199 с.
3. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСИС. - 2002. - 736с.
4. Жеребцов С.А. Применение наноматериалов и высокотемпературной обработки никельхромовых сплавов при электрошлаковом литье: Автореф. дис... кан. тех. наук. Новокузнецк, 2006.- 22с.
5. Наночастицы в каждый самолет // Наука и жизнь. 2008.- № 4.- С. 8.
6. Лазерная сварка титана с использованием нанопорошковых инокуляторов/ Ю. В. Афонин, А. Я. Черепанов, А. М. Оришич и др. // Исследование, разработка и применение высоких технологий в

промышленности. С.-Петербург.- 2008.-Т. 12.- С. 322-324.

7. О применение нанопорошков тугоплавких соединений при лазерной сварке и обработке металлов и сплавов/ А. Н. Черепанов, Ю.В. Афонин, А.Г. Маликов, А.М. Оришич // Тяжелое машиностроение. 2008.-№ 4 -С. 25-26.

8.Черепанов А.Н., Афонин Ю.В., Оришич А.М. Лазерная сварка стали с титановым сплавом с применением промежуточных вставок и нанопорошковых инокуляторов//Тяжелое машиностроение. 2009. № 8. с.24-26.

9. Применение наноструктурных материалов при диффузионной сварке жаропрочных никелевых сплавов / К.А.Ющенко., Б.А. Задерский, А.В. Звягинцева и др. // Автоматическая сварка, 2006. № 11.с.3-10.

10. В.С. Кучук-Яценко, В.И. Швец, А.Г. Саханский, А.А. Наконечный. Особенности контактной сварки алюминидов титана с использованием нанослойных алюминиево-никелевых фольг //Автоматическая сварка. 2009. -№3. -с.19-22.

11. В.С.Кучук–Яценко, В.И.Швец, А.Г. Сахачкий, А.А.Наконечный Особенности контактной

сварки алюминиевых сплавов с использованием наноструктурных алюминиево-никелевых и алюминиево-медных фольг// Сварочное производство.2007.-№9.-с.12-14.

12. Получение неразъемных соединений сплавов на основе TiAl с использованием нанослойной прослойкой Ti-Al способов диффузионной сварки в вакууме /А.И.Устинов, Ю.В.Фальченко, А.Я. Ищенко и др. //Автоматическая сварка.2009.№7юсю17-21.

13. А.Н. Черепанов, В.В. Марусин, Ю.В. Афонин, А.А.Репин. Применение модифицирующих нанопорошков материалов при энергетической обработке стали и сплавов. //Исследование, разработка и применение высоких технологий промышленности.с.-Петербург, 2008. Т.12. с.321-322.

14. Доценко А.М., Терепень Л.Л. Исследование применимого углеродного наноматериала для повышения долговечности образцов из алюминиевого сплава с концентраторами напряжений // Нанотехнологии-производству 2007. Фрязино, 2007-. С.265-268.

15. Большая советская энциклопедия. 2-е изд. М.,1967-1978. - Т.2.

## ВВЕДЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЖИДКУЮ СВАРОЧНУЮ ВАННУ

*Е.Ф. Пиминов, О.В. Потапова*

Юргинский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26,  
E-mail: kuznechik\_85@mail.ru

На сегодняшний день становится актуальным вопрос о применении наноструктурированных порошков при дуговой сварке плавящимся электродом, для изменения структуры и свойств наплавленного металла. Решение данного вопроса находит затруднение в вводе порошков в жидкую сварочную ванну, но на практике уже существуют некоторые способы. Рассмотрим их.

В работе [1] представлен способ сварки с введением микрогранул никеля, содержащих нанодисперсные частицы монокарбида вольфрама, в основное покрытие промышленных электродов УОНИ 13/55 диаметром 3мм. В процессе сварки такими электродами микрогранулы из покрытий, частично оплаваясь на границе высокотемпературной зоны плазмы дуги, попадают в сварочную ванну. В результате происходит модифицирование наплавленного металла, улучшение ударной вязкости и твердости металла шва.

Также в работе [2] представлен способ электрошлаковой сварки с введением наноструктурированных компонентов в сварочную ванну при помощи переплава дополнительного трубчатого электрода на никелевой основе, внутренняя полость которого заполнялась наноструктурированным порошком. В качестве наноструктурированных порошков применяли карбонитрид титана. В результате происходит измельчение зерна в структуре зоны термического влияния, повышение свойств металла шва.

В работе [3] представлен способ механизированной сварки плавящимся электродом в среде защитных газов с нанесением наноструктурированных частиц на поверхность сварочной проволоки путем создания на проволоке микрокомпозиционного покрытия из ультра- и наноструктурированного порошка галогенидов в медной матрице. В качестве сварочной проволоки использовали G4Si1 диаметром 1,2мм. Обработку поверхности проволоки производят в электролитах с ультра- и наноструктурированными порошками. В качестве наноструктурированных порошков применяли медь. В результате происходит улучшение свойств дуги и формирования сварного шва, повышение производительности процесса сварки.

В работе [4] представлены несколько способов введения нанопорошков в сварочную ванну:

1. никелекарбидные гранулы вводили в порошковую проволоку, оболочку которой изготавливали из никеля марки НП-2;

2. смесь никелекарбидных гранул со связующим калий-натриевым жидким стеклом наносили тонким слоем на покрытия электродов рутилового типа марки ОК 43.32, предназначенные для сварки низкоуглеродистых сталей, и основного типа УТР 67S, использующиеся для наплавки износостойкого сплава;

3. наносили покрытие, содержащее никелекарбидные гранулы на поверхность стержней диаметром 2мм, изготовленных из проволоки марки Св-06Х19Н9Т.

В результате во всех трех случаях происходит модифицирование наплавленного металла, но наиболее эффективным способом введения нанодисперсных порошков в расплав сварочной ванны является размещение карбидов в тонком поверхностном слое покрытия сварочных электродов.

Коллективом авторов кафедры сварочного производства разработан и предложен новый способ ввода наноструктурированных порошков в жидкую сварочную ванну, заключающийся в дозированной подаче наноструктурированных частиц химических элементов в сварочную ванну с помощью устройства, через защитный газ. Устройство представлено на рисунке 1.

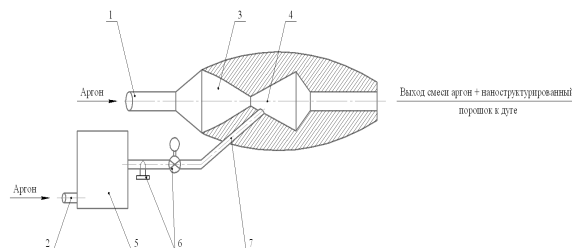


Рисунок 1 – Схема устройства подачи нанопорошка в зону сварки:

1, 2 – ниппели, 3 – инжектор, 4 – смесительная камера, 5 – накопитель наноструктурированных порошков, 6 – вентиль с датчиком регулировки концентрации наноструктурированных тугоплавких частиц в защитном газе, 7 – канал

Устройство предназначено для получения смеси защитного газа с нанопорошком. Оно осуществляет регулирование частиц нанопорошков в объеме защитного газа, подающегося в зону горения дуги. В устройстве смесь образуется за счет инжектирования нанопорошка защитным газом.

Через ниппель 1 подают защитный газ, который проходя, через осевой канал инжектора 3, попадает в смесительную камеру 4 и создает разрежение 80 – 300 мм. рт. ст. в канале 7. Это приводит к подсыванию наноструктурированных тугоплавких частиц из накопителя 5. Регулировка концентрации наноструктурированных тугоплавких частиц в защитном газе осуществляется регулировочным вентилем 6. Для исключения попадания в защитный газ с наноструктурированным порошком воздуха, в накопитель 5 через ниппель 2 подается защитный газ аргон. В результате происходит измельчение структуры наплавленного металла.

Все представленные способы применены на практике и доказали свою промышленную пригодность.

#### **Литература**

1. Соколов Г.Н., Трошков А.С., Лысак И.В., Самохин А.В., Благовещенский Ю.В., Алексеев А.Н., Цветков Ю.В. Влияние нанодисперстных карбидов WС и никеля на структуру и свойства наплавленного металла. // Сварка и диагностика. – 2011. – №3. – с. 36-38.

2. Еремин Е.Н. Применение наночастиц тугоплавких соединений для повышения качества свар-

ных соединений из жаропрочных сплавов. // Омский научный вестник. – 2009. - №3. – с. 63-67.

3. Паршин С.Г. MIG-сварка стали с применением наноструктурированных электродных материалов. // Сварочное производство. – 2011 - №10. - С. 27-31.

4. Соколов Г.Н., Лысак И.В., Трошков А.С., Зорин И.В., Горемыкина С.С., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама. // Физика и химия обработки материалов. – 2009. - №6. - С. 41 - 47.



## ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ДУГОВОЙ СВАРКЕ ПЛАВЯЩИМСЯ ЭЛЕКТРОДОМ В СРЕДЕ ЗАЩИТНЫХ ГАЗОВ

А.С. Лукашов, Ю.В. Поздняк

Юргинский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26,  
E-mail: kuznechik\_85@mail.ru

Изменение структурных составляющих наплавленного металла может быть достигнуто введением в сварочные материалы или непосредственно в сварочную ванну макро- и микро частиц тугоплавких соединений, а также нанодисперсных металлических и неметаллических порошков, свойства которых существенно отличаются от свойств макро- и микропорошков того же химического состава. Размер зерен при этом уменьшается, что приводит к изменению механических свойств сварного соединения [1, 2, 3].

В данной работе предлагается новый способ ввода нанопорошка в зону сварки, заключающийся в дозированной подачи тугоплавких наноструктурированных частиц химических элементов в сварочную ванну с помощью устройства, через защитный газ.

В экспериментах исследованиях использовали нанопорошок вольфрама (W) изготовленные в Институте физики высоких технологий Национально исследовательского Томского политехнического университета по разработанной технологии, которая заключается в получении нанодисперстных порошков по средствам электровзрывного метода проволоки.

Для выявления микроструктуры наплавленного металла была произведена наплавка образцов, изготовленных из стали 12X18H10T, в среде аргона проволокой 12X18H9T диаметром 1,2 мм, на следующих режимах сварки: сила тока – 260-280А, напряжение – 22-24В, скорость сварки 6-7мм/с, вылет электродной проволоки – 12мм. Наплавка производилась по двум технологическим решениям (образец №1 – наплавка в среде аргона проволокой сплошного сечения, образец №3 – наплавка в среде аргона проволокой сплошного сечения с добавлением W.). Для исследования микроструктуры были изготовлены поперечные шлифы на каждом образце. При изготовлении шлифов использовались механическая шлифовка, механическая полировка на алмазной пасте АСМ 10/7 НВЛ и химическое травление в «царской водке» (40% HCl + 40% HNO<sub>3</sub> + 10% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). Исследование проводилось методом оптической металлографии на микроскопе Neophot-21 с записью изображений при помощи цифровой камеры Genius VileCam.

Структура основного металла во всех случаях соответствует структуре горячекатаной нержавеющей стали 12X18H10T (рис.1). Она представлена полиэдрическими сдвойникованными зернами, средний размер которых составляет 30±10 мкм.

Наплавленный металл условно можно разделить на три слоя, структура которых существенно различна. Толщина слоев меняется в зависимости

от режима сварки. На рис.1 представлена схема исследования микроструктуры швов.



Рисунок 1 – Схема исследования микроструктуры сварного шва после травления

Точками указаны места, в которых сняты микрофотографии представленные далее. В точке Д фиксировалась структура основного металла. Точка Г соответствует структуре границы сплавления и зоны термического влияния (рис.2 а, б).

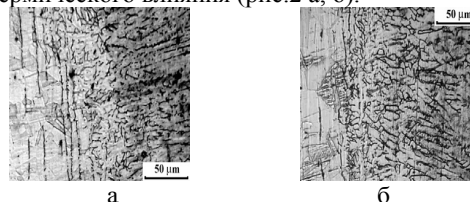


Рисунок 2 – Структура границы сплавления и зоны термического влияния; а) – образец №1, б) – образец №3

Зона термического влияния во всех образцах четко не выявляется, но имеет одинаковую величину во всех образцах. На границе сплавления происходит плавный переход от дендритной структуры наплавленного металла к полиэдрической зеренной структуре зоны термического влияния в основном металле.

Точки А, Б и В соответствуют характерным структурам отмеченных выше слоев наплавленного металла. Первый непосредственно примыкающий к свободной поверхности слой можно характеризовать как слой с полиэдрической зеренной структурой. В этом слое наряду с хаотически расположенными (неориентированными) дендритами наблюдаются полиэдрические зерна аустенита. Этот слой слабо выражен в образце №1 (рис.3 а). Толщина его ≈ 0,6 мм, что составляет 15% от общей толщины наплавленного металла. Наиболее ярко «зеренный» слой выражен в образце №3 (рис.3 б). Здесь хорошо видны зерна полиэдрической морфологии, которые перемежаются с островками коротких неориентированных дендритов. Толщина рассматриваемого слоя здесь ≈ 1,3 мм, что составляет более 30% общей толщины наплавленного металла.

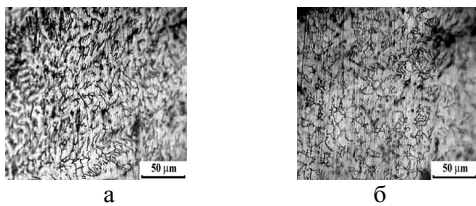


Рисунок 3 – Микроструктура слоя полиэдрических зерен; а) – образец №1, б) – образец №3

Основной микроструктурной составляющей следующего слоя являются сравнительно короткие, сильно разветвленные и не имеющие преимущественной ориентации дендриты. Этот слой опять слабо выражен в образце №1 (рис.4 а). Здесь его толщина составляет  $\approx 1,1$  мм, то есть, 28% от общей. Такая же толщина данного слоя и в образце №3 (рис.4 б), но из-за большей толщины наплавленного металла она в процентном отношении меньше – 26%.

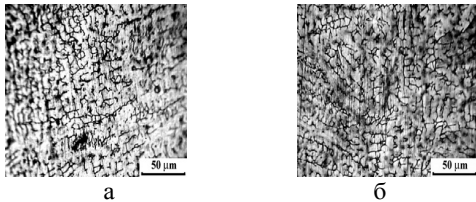


Рисунок 4 – Микроструктура слоя неориентированных дендритов; а) – образец №1, б) – образец №3

Ориентация длинных осей дендритов в рассматриваемом слое (рис.5 а, б) нормальна к границе сплавления, то есть, вдоль направления теплового потока в основной металл. Непосредственно перед границей сплавления строгая ориентация длинных осей дендритов снова нарушается и образуется еще один тонкий слой неориентированных дендритов толщиной около 20 мкм. Наиболее разветвленные и толстые дендриты наблюдаются в образце №1 (рис.5 а). Толщина дендритов составляет  $1\pm 0,5$  мкм, а ширина (расстояние между концами противоположных отростков) –  $21\pm 7$  мкм. В образце №3 (рис.5 б) ширина и толщина дендритов, соответственно,  $11\pm 4$  мкм и  $\approx 1$  мкм. Слой ориентированных дендритов в образце №1 толщиной  $\approx 2,3$  мм, 57% от общей, в образце №3 толщиной 1,8 мм, 43% от общей.

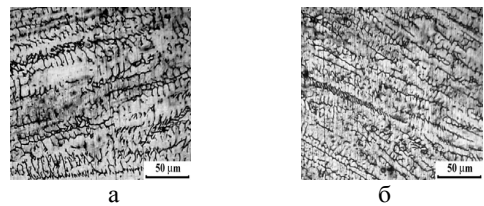


Рисунок 5 – Микроструктура слоя ориентированных дендритов; а) – образец №1, б) – образец №3

Все исследованные образцы являются весьма совершенными по структуре. Наплавленный металл имеет слоистое строение, которое обусловлено изменением условий теплоотвода по мере продвижения в глубь сварочной ванны. Вблизи свободной поверхности теплоотвод слабый, по-видимому, поэтому кристаллизация происходит по механизму формирования полиэдрических зерен, дендриты практически не успевают сформироваться. Наиболее четко этот процесс сформировался в образце №3. В остальной части наплавленного металла происходит типичная дендритная кристаллизация. Примерно половина объема наплавленного металла занята ориентированными дендритами. Однако в образце №3 это меньше половины, а в образце №1 – больше. Имеется и слой неориентированных дендритов. Согласно общепринятым представлениям, чем больше проявляется дендритное строение наплавленного металла и чем более грубое строение дендритов, тем хуже эксплуатационные характеристики сварного шва. С этих позиций сварной шов образца №1 уступает образцу №3.

#### Литература

1. Соколов Г.Н., Трошков А.С., Лысак И.В., Самохин А.В., Благовещенский Ю.В., Алексеев А.Н., Цветков Ю.В. Влияние нанодисперсных карбидов WС и никеля на структуру и свойства наплавленного металла. // Сварка и диагностика. – 2011. – №3. – С. 36-38.
2. Соколов Г.Н., Лысак И.В., Трошков А.С., Зорин И.В., Горемыкина С.С., Самохин А.В., Алексеев А.Н., Цветков Ю.В. Модифицирование структуры наплавленного металла нанодисперсными карбидами вольфрама // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – С. 41 – 47.
3. С.Г. Паршин MIG-сварка стали с применением наноструктурированных электродных материалов. // Сварочное производство, 2011, №10, С. 27-31.

**Раздел 6.**  
**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ (НАНО-) ПОРОШКИ**  
**В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ**

## ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НАНО- И ФЕМТОКОНЦЕНТРАЦИЯХ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА

А.Л. Верещагин, В.В. Еремина, А.Н. Паседкина, Ю.И. Захарьева, Л.Л. Кунец, Т.Л. Цой  
Бийский технологический институт, 650305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27, e-mail: val@bti.secna.ru

В настоящее время изучаются возможности использования детонационных наноалмазов (ДНА) в области медицины и биологии [1].

Менее исследована ростостимулирующая активность детонационного углерода. Ниже приведен обзор работ по этому направлению и его дальнейшему развитию, выполненных в Бийском технологическом институте.

### I. Ростостимулирующая активность ДНА

На первом этапе исследования сопоставлялась биологическая активность ДНА с соединениями, имеющими такое же строение, что и поверхность детонационных наноалмазов. Поскольку на поверхности ДНА преобладают карбоксильные группы, то в качестве объектов сравнения были взяты гуминовые кислоты (ГК) и натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (NaЭДТА), которые можно рассматривать как низкомолекулярные поверхностные аналоги ДНА отличающиеся массовой долей карбоксильных групп.

Для образцов ДНА и гуминовых кислот была определена концентрация карбоксильных групп титрованием до pH 7,5. Для образца гуминовых кислот она составила  $1,04 \cdot 10^{21}$  групп COOH/г, а для ДНА  $5,3 \cdot 10^{20}$  групп COOH/г. Расчетное значение ЭДТА –  $6,47 \cdot 10^{21}$  групп COOH/г.

Биологическая активность определялась по энергии прорастания семян льна-долгунца на 3 день.

Определение минимальной концентрации порога биологической активности показало, что она симбатна с концентрацией карбоксильных групп и составила  $10^{-17}$ М,  $10^{-15}$ М и  $10^{-9}$ М соответственно для NaЭДТА, ГК, ДНА.

Таким образом, удельная биологическая активность карбоксильных групп изученного образца ДНА составляет  $10^{-9}$  и  $10^{-6}$  от биологической активности карбоксильных групп NaЭДТА и ГК соответственно [2].

Таким образом, наиболее перспективным для дальнейших исследований представилась этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА).

### II. Ростостимулирующая активность ЭДТА

Объектами исследования явились модифицированные удобрения, на основе комплексов микроэлементов (Fe, Zn, Co, Mn, Cu) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) и 1-оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ). Массовая доля комплексов изменялась от  $10^{-3}$  до  $10^{-13}$  М, а содержание элементов основного питания NPK оставалось постоянным (1660 мг  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 1920 мг  $\text{KNO}_3$ , 170 мг  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  на 1 л дистиллированной воды).

Препараты получали путем последовательных разведений до требуемого значения массовой доли.

Оценка биологической активности проводилась по энергии прорастания семян льна сорта «Электра» согласно ГОСТ 12038-84.

Первоначальная активность препаратов была измерена в день приготовления растворов, далее они хранились при комнатной температуре на свету. Энергию прорастания проверяли через 30 суток. Опыты проводились в десятикратной повторности.

На рисунке 1 представлены результаты влияния массовой доли свежеприготовленных растворов комплексов ОЭДФ и ЭДТА (десятичное разведение) на энергию прорастания семян льна.

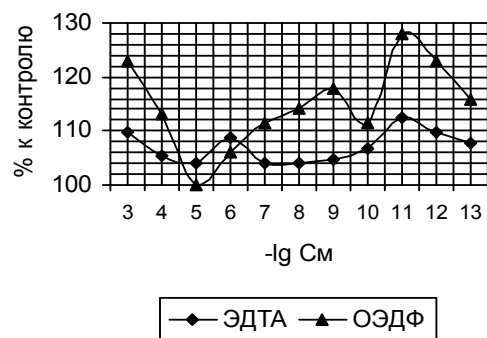


Рисунок 1 – Влияние массовой доли свежеприготовленных растворов комплексов 1-оксиэтилидендифосфоновой и этилендиаминтетрауксусной кислот (десятичное разведение) на энергию прорастания семян льна.

Основываясь на этих данных, были проведены полевые опыты по выращиванию картофеля и льна долгунца.

Лен-долгунец *Linum usitatissimum* сорта «Томский-14».

Первоначально была определена биологическая активность растворов, как отдельных микроэлементов, так и смеси их. Она определялась по энергии прорастания семян льна. Отмечено, что все зависимости «массовая доля комплексоната – энергия прорастания» имеют сложный полимодальный характер (рисунок 2).

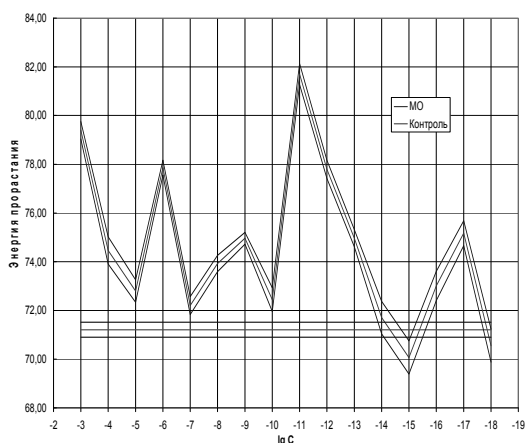


Рисунок 2 - Влияние массовой доли растворов микроэлементов, на энергию прорастания семян льна (*Linum usitatissimum*) (десятикратная повторность).

Наибольшую активность проявил раствор с м.д. (массовой долей) комплексонатов –  $10^{-11}$  М, наблюдаемый прирост превышает увеличение этих же параметров в стандартных концентрациях массовых долей удобрений.

Картофель *Solanum tuberosum* сорта «Ласунок». Лучшим препаратом оказался раствор комплексонатов с м.д. долей  $10^{-11}$  М, который способствовало появлению всходов на 10% быстрее контрольных растений, более раннему вступлению в фазу цветения, и более позднему отмиранию ботвы (на 45%) по отношению к контрольным растениям.

Полученные прибавки урожайности находятся в пределах 43-92%, при урожайности на контроле 147 ц/га (среднее по годам). Наилучший прирост урожайности обеспечило внесение препаратов с м.д. комплексонатов  $10^{-7}$ М и  $10^{-15}$ М (на 72% по сравнению с контролем в 2004 году, на 60% в 2005 году и на 90% в 2006 году).

Наибольшее увеличение содержания крахмала наблюдается при использовании раствора с м.д. комплексонатов  $10^{-15}$ М и составляет 24,2% к контролю в первый год опыта, 49,6% на втором году, 18% - в третьем экспериментальном году.

Содержание нитратов во всех вариантах опыта не превышало ПДК.

На рисунке 3 представлена зависимость абсолютной скорости снижения содержания крахмала во время хранения от м.д. комплексонатов в растворе.

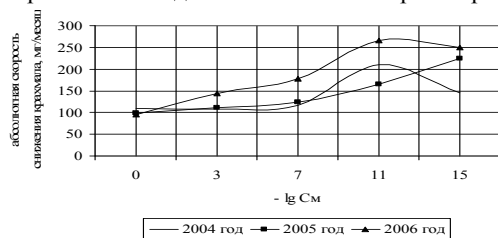


Рисунок 3 - Зависимость абсолютной скорости снижения крахмала в картофеле во время хранения (в месяцах) от массовой доли комплексонатов в растворе

## Сверхмалые концентрации интермедиатов в растениеводстве

Предшествующие данные показали перспективность исследования нано- и фемтоконцентраций БАВ в растениеводстве. Однако комплексонаты – это синтетические продукты, а природных объектах присутствуют ди- и трикарбоновые кислоты - интермедиаты цикла Кребса и действие которых в сверхмалых концентрациях исследовалось далее.

Объектом исследования явилось отношение растений редиса, картофеля, черенков винограда различных сортов к растворам природных органических кислот – лимонной,  $\alpha$ -кетоглутаровой, янтарной, яблочной, щавелевой, малоновой, фумаровой, малеиновой, молочной в различных массовых долях (от  $10^{-3}$  М до  $10^{-15}$  М) и их смеси.

### Влияние сверхмалых доз природных органических кислот на урожайность и показатели качества редиса.

В опыте с предпосевной обработкой семян наилучшие показатели урожайности редиса были получены при обработке растений растворами малоновой и янтарной кислот в диапазоне концентраций  $10^{-7}$  –  $10^{-15}$  М. Прибавка урожая относительно контроля составляет 270-340 %. Растворы остальных кислот снижают урожайность редиса. Растворы малеиновой, фумаровой, щавелевой и молочной кислот с концентрацией  $10^{-11}$  М повышают содержание сухого вещества на 31, 34, 18, 16 % соответственно.

Аналогичные результаты были получены и в опыте с предпосевной и внекорневой обработкой растворами кислот. Наилучшие показатели урожайности редиса были отмечены также при обработке растений растворами малоновой и янтарной кислоты в том же диапазоне концентраций. Прибавка урожая при использовании малоновой кислоты составляет 342-448 % относительно контроля, при использовании янтарной кислоты составляет 318-399 % относительно контроля. Растворы малеиновой, фумаровой, щавелевой и молочной кислот с концентрацией  $10^{-11}$  М повышают содержание сухого вещества на 26, 28, 16, 19 % соответственно.

Основываясь на этих данных, был поставлен трехгодичный полевой опыт с применением смеси кислот (растворы №1,2 и 3)– интермедиатов цикла Кребса.

Урожайность, содержание сухих веществ и масса корнеплодов редиса различались по годам из-за погодных условий в 2006-2008 годах.

По влиянию на урожайность использованные стимуляторы роста в концентрации  $10^{-11}$  М можно расположить в ряд (по убыванию):

2006 год – раствор №3 > раствор №2 > раствор №1 > янтарная кислота;

2007 год – янтарная кислота > раствор №3 > раствор №2 > раствор №1;

2008 год – раствор №3 > раствор №2 > раствор №1 > янтарная кислота.

В целом, тенденция по влиянию ростостимулирующей системы на основе органических кислот сохраняется по годам, лучшие результаты получены при использовании раствора №3.

Причем содержание нитратов в редисе не превышало ПДК во всех вариантах опыта.

**Влияние сверхмалых доз интермедиатов цикла Кребса на урожайность картофеля.** Основываясь на данных, полученных при выращивании редиса, был поставлен двухгодичный полевой опыт на картофеле. Полученные по полевым опытам результаты показали, что использование раствора №3 позволяет повысить урожайность картофеля как по сравнению с контролем, так и эталоном. Полученные прибавки находятся в пределах 21-43% относительно контроля. Применение раствора №3 в концентрации  $10^{-11}$  М позволяет повысить урожайность в среднем на 25% против урожая на контроле. Однако товарность картофеля во всех вариантах сравнима с контролем и по фракционному составу более крупный картофель был получен в 2007 году.

**Влияние сверхмалых доз интермедиатов цикла Кребса на качество клубней картофеля.** Содержание сухого вещества превышает контрольные значения на 15-34%.

Следует также отметить, что при обработке растений раствором №3 во время хранения более быстро расходуются сухие вещества, и через три месяца их содержание сравнимо с содержанием сухих веществ в контроле.

Можно предположить, что интермедиаты цикла Кребса, внесенные извне, не только активируют ростовые процессы, но и процессы расходования веществ при хранении.

В процессе хранения более высокие скорости снижения крахмала характерны для вариантов – раствор №3 и ЯК с концентрацией  $10^{-11}$  М. Через 3 месяца хранения скорость снижения содержания крахмала во всех вариантах снижается до уровня контроля.

Во всех образцах наблюдается более высокое содержание нитратов, чем в контрольном варианте, однако, все значения не превышают ПДК.

При хранении в образцах картофеля, выращенного при использовании раствора №3 и ЯК, быстрее расходуются нитраты. Можно предположить, что как янтарная кислота, так и раствор №3 в диапазоне концентраций от  $10^{-7}$  М до  $10^{-15}$  М блокируют фермент нитратредуктазу, ответственный за восстановление нитрат-ионов. Причем тормозящее действие смеси №3 более заметное.

Таким образом, более быстрое снижение концентрации, как крахмала, так и нитратов наблюдается при применении изучаемых препаратов в диапазоне концентраций  $10^{-7}$  –  $10^{-11}$  М, что соответствует концентрации фитогормонов в растениях. Причем более высокие скорости расходования веществ при хранении характерны для раствора №3 с концентрацией  $10^{-11}$  М, чем для ЯК с той же концентрацией.

Из данных таблицы следует, что изучаемые препараты существенно не изменяют содержание витамина С в картофеле во время хранения. При этом раствор №3 в большей степени снижает концентрацию витамина С.

### **III. Влияние сверхмалых концентраций интермедиатов цикла Кребса**

**Окоренение черенков винограда.** Была проведена серия опытов по окоренению черенков винограда. Использовались черенки винограда с опытного участка виноградаря Фаддеевкова Н.Н., с. Сrostки Бийского района.

С зелеными черенками опыты проводились летом 2006 года (сорта «Кристина», «Ирина») и летом 2007 года (сорта «Прим», «Ризауш»).

Анализ полученных данных показывает, что для обоих сортов, использованных в 2007 г., лучшие результаты получены при использовании раствора №3. В этом опыте черенки имели хорошо развитый лист и хорошую корневую систему.

В феврале – марте 2007, 2008 гг. проводились опыты на окоренение одревесневших черенков винограда сортов «Катыр», «Мускат Катунский», «Алтайская раза», 2008 г. – «Тукай», «Загадка Шарова».

Применение раствора №3 позволило увеличить выход саженцев до 200%, скорость роста побегов до 180 %, число корней до 200%. по сравнению с контролем,

Проведенные исследования показали, что выход и качество саженцев зависит как применяемых стимуляторов роста, так и от сортовых особенностей. Так, наибольший положительный эффект на выход саженцев как относительно контроля, так и эталона был достигнут при применении раствора №3 с концентрациями  $10^{-5}$  и  $10^{-11}$  М.

### **IV. Влияние сверхмалых концентраций интермедиатов цикла Кребса совместно с ультразвуковым облучением**

В данном варианте обработке действие сверхмалых концентраций сочеталось с ультразвуковым капиллярным эффектом, увеличивающим глубину проникновения стимуляторов роста.

Опыты, проведенные с одревесневшими черенками винограда сорта «Амирхан» в 2007 г. показали увеличение скорости роста побегов на 200-300%, а скорость роста корневой системы в 1500-1700%, что позволило черенкам винограда, высаженным в грунт плодоносить в первый год.

Максимальная продуктивность черенков достигается при их обработке ультразвуком в растворах янтарной кислоты концентрацией  $10^{-11}$  М.

Ультразвуковое облучение приводило к усилению диффузии компонентов раствора в растительные ткани, что позволяло ускорять процессы прорастания семян, если использовался стимулятор и торможения развития, если вводились тяжелые металлы при этом биологическая активность изменялась на 20-40% (энергия прорастания, длина корней, масса проростка).

Так в опытах с семенами льна-долгунца было установлено, что ультразвуковой капиллярный эффект повышает стимулирующее действие янтарной кислоты на 20-40% в диапазоне концентраций от  $10^{-11}$  М до  $10^{-14}$  М. Причем наиболее существенное значение оказывает ультразвук на длину проростка, затем на массу проростков, а энергия прорастания менее всего подвержена изменению.

Ультразвуковое облучение способствовало диффузии ионов свинца и кадмия в семена льна, что

привело к ингибированию развития семян льна-долгунца в диапазоне концентраций от 1 до  $10^{-12}$  М/дм<sup>3</sup> и к снижению качественных и количественных показателей. Причем, существенное ингибирующее действие ультразвука с солями тяжелых металлов оказывает на длину проростка, затем на его массу, а энергия прорастания под влиянием ультразвука изменяется незначительно.

Таким образом, ультразвуковой капиллярный эффект усиливает диффузию растворов в семена, что приводит к повышению активности регуляторов роста растений.

#### V. Сверхмалые концентрации интермедиатов цикла Кребса и микроорганизмы

**Влияние кислот – интермедиатов цикла Кребса на рост и развитие чистой культуры *Staphylococcus aureus*.** Исследовалось влияние сверхмалых концентраций интермедиатов цикла Кребса на рост и развитие золотистого стафилококка (*St. aureus*).

Для этого был проведен сравнительный анализ раствора №3 (состоящий из пяти кислот цикла Кребса – лимонной, α-кето-глутаровой, янтарной, яблочной, щавелевой) и растворов лимонной, α-кето-глутаровой, янтарной, яблочной, щавелевой кислот различных концентраций и их влияние на рост и развитие *St. aureus*.

Полученные данные по влиянию концентраций кислот на численность микроорганизмов представлены на рисунке 4.

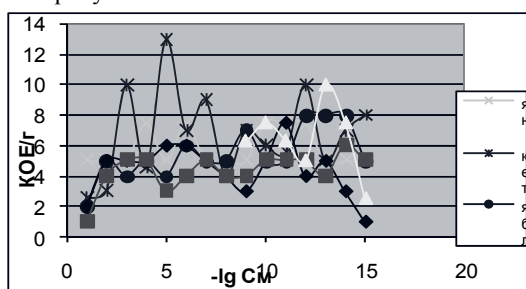


Рисунок 4 – Влияние концентрации препаратов на рост и развитие *St. aureus*. \* Контроль КОЕ =  $5 \cdot 10^5$

Из представленных данных следует, что активность раствора №3 в исследованном диапазоне характеризуется двумя максимумами – при концентрации раствора  $10^{-13}$  (в 2,0 раза) и  $10^{-10}$  (1,5 раза) по сравнению с контролем. Янтарная кислота превосходит контроль при концентрации  $10^{-10} \dots 10^{-12}$  М.

Таким образом, сверхмалые концентрации ряда природных органических кислот достоверно стимулируют рост культуры *St. Aureus*.

#### VI. Влияние кислот – интермедиатов цикла Кребса на фитотоксичность гербицидов на основе N(фосфонометил)глицина (раундапа)

В результате лабораторных, полевых и промышленных опытов установлено, что препарат №3 повышает фитотоксичность глифосата. Так, он снижает норму обработки раундапом в 5 раз для уничтожения осота огородного, щиряцы запрокинутой и

лебеде раскидистой; в 3 раза – для ежовника обыкновенного, и в 2 раза - для одуванчика лекарственного, клена ясенелистного, полыни горькой, горчака ползучего и вьюнка.

Распыление рабочего раствора №3 с раундапом с ультразвуковым распылителем частотой 22 кГц дополнительно повышает фитотоксичность формуляции на 20%. Распыление с частотой 2,5 МГц полностью дезактивирует N(фосфонометил) глицин.

#### Мембранотропная активность кислот – интермедиатов цикла Кребса.

Исследования, проведенные совместно с сотрудниками Сибирского института физиологии и биохимии растений СО РАН на изолированные вакуоли из клеток корнеплодов столовой свеклы (*Beta vulgaris* L.) методом цейтраферной компьютерной видеосъемки микроскопических объектов, показали, что раствор №3 при концентрации  $10^{-11}$ М обладает повышенной мембранотропной активностью. Этим можно объяснить эффект усиления фитотоксичности формуляций гербицидов сплошного действия на основе N(фосфонометил)глицина и препарата №3.

Авторы благодарны сотрудникам СИФИБРа Нурминскому В.Н., Озолиной Н.В. и Саляеву Р.К. за помощь в проведении исследований.

#### Литература

1. Бондарь В.С., Пузырь А.П., Пуртов К.В. и др. // Российские нанотехнологии. - 2008. - Т. 3. - № 5-6. - С. 38 - 41.
2. Верещагин А.Л., Т.Л. Цой. // Ползуновский вестник. – 2004.- № 4. – С.27 - 29.
3. Верещагин А.Л. Применение сверхмалых доз БАВ и гомеопатических препаратов в растениеводстве / Верещагин А.Л., Цой Т.Л., Кропоткина В.В. // Ползуновский вестник. – Барнаул. – 2006. – №. 2-1. – С. 343-348
4. Цой Т.Л. Изменение биологической активности водных растворов комплексонов металлов в сверхмалых дозах в процессе хранения // Ползуновский вестник. – Барнаул. – 2006. – №. 2-2. – С. 190-193.
5. Верещагин А.Л., Кропоткина В.В. Влияние сверхмалых доз интермедиатов цикла Кребса на рост и развитие ряда двудольных растений : монография. - Бийск : Изд-во БТИ АлтГТУ. - 2010. - 94 с.
6. Верещагин А.Л., А.Н. Хмелева. Влияние ультразвукового облучения и регуляторов роста на ризогенную активность растительных объектов: монография /Алт. гос. техн. ун-т, БТИ. – Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та . - 2010. – 73 с.

## НАНОАЛМАЗЫ ВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА КАК МАТЕРИАЛ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*В.С. Бондарь<sup>1,2</sup>, К.В. Пуртов<sup>1,2</sup>, Н.О. Ронжин<sup>1,2</sup>, А.В. Барон<sup>2,3</sup>, А.Е. Буров<sup>2,4</sup>, А.И. Петунин<sup>1</sup>,  
О.А. Мозильная<sup>1,2</sup>, И.И. Гительзон<sup>1,2</sup>, Н.Н. Дегерменджи<sup>5</sup>, А.Г. Дегерменджи<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>ИБФ СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.50

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79

<sup>3</sup>КНЦ СО РАН, 66003, г. Красноярск, Академгородок, 50

<sup>4</sup>СКТБ «Наука», КНЦ СО РАН, Россия 660049, Красноярск, пр. Мира, 53

<sup>5</sup>КрасГМУ им. В.Ф. Войно-Ясенецкого, 660022, Красноярск, ул. Партизана Железняка, 1

e-mail: bondvs@mail.ru, nn1947@yandex.ru

Обсуждается стратегия применения наноалмазов детонационного синтеза как материала биотехнологического назначения. На основании результатов многолетних исследований с наноалмазами, формулируются главные направления и оцениваются перспективы их использования в нетрадиционных областях - биологии и медицине. Рассматриваются примеры применения наноалмазов в решении практических задач биолого-медицинского характера.

Развитие нанотехнологии открывает новые возможности эффективного решения широкого спектра задач, возникающих в различных сферах деятельности человека. Внедрение наноматериалов и нанотехнологий в биологию, биотехнологию, медицину, фармакологию, экологию будет способствовать их выходу на новый качественный уровень. В этом направлении мировым научным сообществом проводятся исследования с наночастицами разной физико-химической природы, а список исследуемых объектов и решаемых задач чрезвычайно широк [1-4].

Интерес для специалистов, работающих в данной области, могут представлять наноалмазы, которые получают методом взрывного синтеза [5]. Приоритет разработки этого метода принадлежит российским ученым, а история его создания насчитывает почти 50 лет [6]. В настоящее время производство наноалмазов взрывным синтезом осуществляется в России и ряде зарубежных стран, например, Китае, Украине, Белоруссии, Болгарии.

До недавнего времени наноалмазы применялись, главным образом, как материал технического назначения (в полировальных композициях, защитных покрытиях, композиционных материалах, присадках к маслам и консистентным смазкам и т.д.). В тоже время, физико-химические свойства наноалмазов (прежде всего, химически полиморфная, активная поверхность наночастиц) позволяют говорить о перспективности их применения как материала биотехнологического назначения для биологии и медицины [7-9]. Однако с точки зрения биолого-медицинских приложений, наноалмазы взрывного синтеза обладают рядом недостатков, которые затрудняют (или делают невозможным) их применение в данных целях. К основным недостаткам наноалмазов следует отнести: низкую коллоидную устойчивость в дисперсионных средах, широкий диапазон размеров кластеров (от нескольких нанометров до десятков микрон), невозможность восстановления свойств после получения сухих порошков, стерилизации и замораживания золь.

Благодаря исследованиям, проводимым в ИБФ СО РАН около 20 лет, получен ряд важных результатов, имеющих приоритетный характер и свидетельствующих о возможности использования детонационных наноалмазов в создании новых наноматериалов и нанотехнологий биолого-медицинского назначения.

Разработаны технологии, позволяющие получать модифицированные наноалмазы (МНА) [10-12] из наноалмазов, которые производят в России и за рубежом методом взрывного синтеза. МНА образуют свободнодисперсные системы, адаптированы для медико-биологических исследований и не имеют мировых аналогов. Из основных преимуществ этого наноматериала можно выделить следующие: (1) образование высокостабильных зольей в различных дисперсионных средах (вода, органические растворители, масла); (2) возможность выделения фракций с узким распределением частиц по размерам; (3) возможность многократного перевода в сухое состояние и золь; (4) устойчивость зольей при замораживании, кипячении и автоклавировании.

Очевидно, что получение наночастиц с такими свойствами дополняет представления о функциональных возможностях наноалмазов и расширяет сферы применения этого наноматериала. На нижеприведенной схеме (рисунок 1) мы выделяем несколько главных направлений применения МНА как материала биотехнологического назначения.

### Направления применения МНА в биологии и медицине

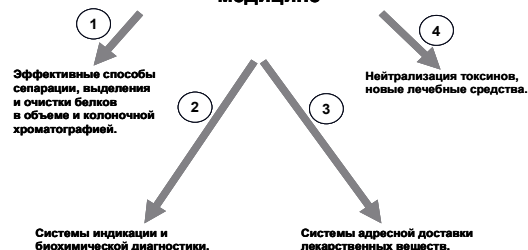


Рисунок 1 – Главные направления биолого-медицинских применений МНА.

### I. МНА в разработке эффективных способов сепарации, выделения и очистки биомолекул

Физико-химические свойства МНА (прежде всего, химически полиморфная, активная поверхность наночастиц [13,14]), определяют их высокие адсорбционные свойства к различным соединениям



биологической и небологической природы и позволяют применять этот материал как полифункциональный адсорбент для проведения разных типов разделения веществ (ионообменное, гидрофобное, лигандообменное, ковалентное). Ни один из известных в настоящее время сорбентов, производимых ведущими мировыми фирмами, не обладает такой универсальностью.

Доказана возможность применения МНА как нового полифункционального адсорбента для эффективного выделения целевых белков в объеме и колоночной хроматографией как из рекомбинантных источников, так и природных объектов [15-17]. Технологии выделения белков в объеме с использованием МНА экономически выгодны и отличаются: быстротой процедуры очистки (аналитический вариант 30 - 60 минут, препаративный – около 6 часов), простотой процесса (используется минимум оборудования), эффективностью (выход высокоочищенных и гомогенных целевых белков составляет 35 – 60%), возможностью одновременно с выделением белка проводить его концентрирование.

Не менее перспективно применение МНА и в колоночной хроматографии биополимеров. Впервые в мировой практике на основе МНА и инертной полисахаридной матрицы создан сорбент, используемый в колоночной хроматографии обычного давления и позволяющий разделять высокомолекулярные биологические соединения [18,19]. Показана высокая эффективность полученного сорбента в выделении искомого белка (например, ферментов) из сложных белковых смесей. Установлено, что за одну стадию хроматографии на наноалмазном сорбенте можно получать десятки миллиграммов высокоочищенного целевого продукта с выходом до 40% и более.

## II. МНА в конструировании новых систем индикации и биохимической диагностики

Установлена каталитическая активность МНА в реакциях взаимодействия органических соединений [20]. Это расширяет представления о физико-химических свойствах данного наноматериала, как катализатора, и открывает возможности его использования в создании новых систем индикации. Показано, что МНА катализируют реакцию окислительного азосочетания: перекись водорода - 4-аминоантипирин - фенол, сопровождающуюся образованием окрашенного продукта реакции (хинонин), который тестируется спектрофотометрически [20]. При этом установлено, что МНА обеспечивают линейный выход продукта реакции в широком диапазоне низких концентраций фенола и перекиси водорода, что является важным показателем для практического использования.

Установлено, что механизм каталитической функции МНА в органических реакциях реализуется за счет микропримесей ионов железа и меди, присутствующих на поверхности наночастиц [10,21]. Показано, что эффективность МНА, как катализатора реакции окислительного азосочетания  $H_2O_2$  – 4-ААП – фенол, определяется количеством поверхностных примесей ионов Fe и Cu, нейтрализация которых хелатором (ЭДТА) приводит к значительному

ухудшению каталитических свойств наночастиц (рисунок 2).

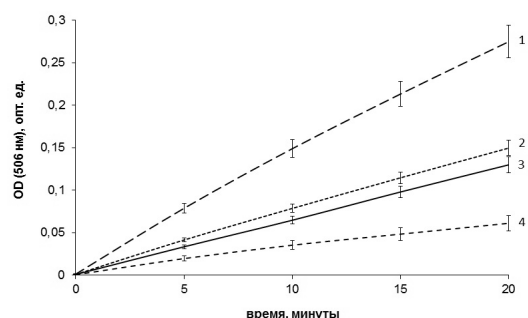


Рисунок 2 – Динамика образования продукта реакции, катализируемой МНА с меньшими ( $d_{50} = 49.6$  нм) и большими ( $d_{50} = 270$  нм) размерами кластеров без (1,2) и после (3,4) их предварительной обработки ЭДТА, в зависимости от времени.

Приведенные данные позволяют говорить о возможности использования МНА в разработке новых систем индикации для практического применения в экологическом мониторинге, например, контроля загрязнений окружающей среды соединениями фенола.

Установлено, что ферменты, адсорбированные (или ковалентно иммобилизованные) на частицах МНА, проявляют свою активность [22-24]. Это послужило основой для использования МНА как носителя в конструировании новых индикаторных и диагностических тест-систем. В исследованиях реализованы разные варианты создания таких модельных систем на основе МНА и биомаркеров. Получены: индикаторные комплексы МНА-ферменты [24]; плоские биосенсоры, когда комплекс МНА-ферменты фиксирован на двумерной подложке [22,23]; биосенсоры стержневого типа, когда комплекс МНА-ферменты фиксируется на поверхности круглого стержня [25]. В экспериментах *in vitro* показана функциональная активность всех видов систем, что свидетельствует о потенциальной возможности их применения в аналитике.

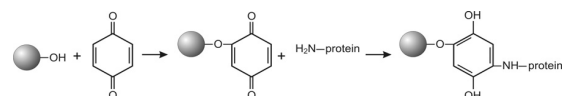


Рисунок 3 – Схема активации носителя бензохиноном и ковалентной пришивки биомаркера (например, фермента).

Продемонстрирована возможность конструирования на основе МНА многозвонных систем биохимической диагностики на примере создания модельных систем определения глюкозы [26] и холестерина. Для конструирования использован хорошо известный метод предварительной активации поверхности носителя бензохиноном [27], применяемый при создании аффинных сорбентов и позволяющий проводить ковалентную пришивку ферментов на активированный носитель (рисунок 3) в относительно мягких условиях с сохранением их активности [28].

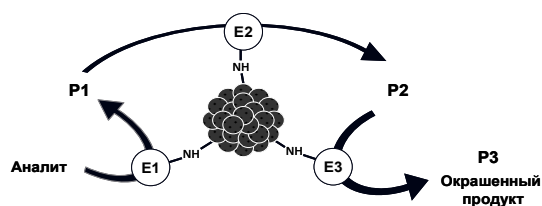


Рисунок 4 – Схема работы тест-системы биохимической диагностики, сконструированной на основе МНА и ферментов.

Схема функционирования тест-систем биохимической диагностики на основе МНА и ферментов показана на рисунке 4. Принцип работы такой системы состоит в том, что определяемое вещество (Аналит) трансформируется в цепи последовательных биохимических реакций, катализируемых соответственно ферментами E1, E2 и E3, в продукты P1, P2 и P3, последний из которых (P3) является окрашенным и легко выявляется спектральными методами.

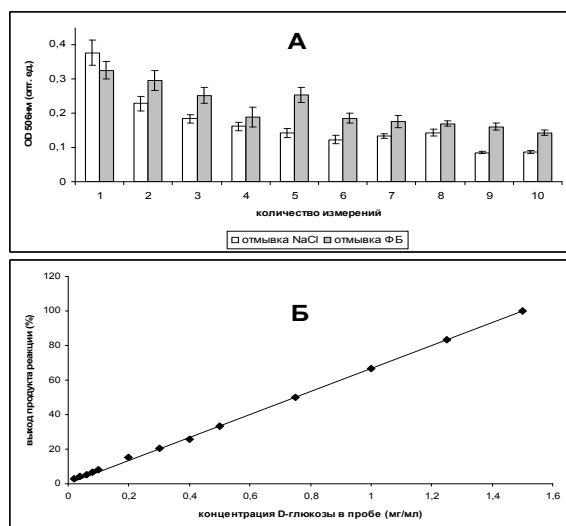


Рисунок 5 – Многократное использование тест-системы определения глюкозы (А) и выход продукта реакции, катализируемой системой, в зависимости от концентрации глюкозы (Б).

При создании тест-системы определения глюкозы на частицы МНА были одновременно ковалентно иммобилизованы два фермента (глюкозооксидаза и пероксидаза). При конструировании тест-системы определения холестерина одновременно были иммобилизованы три фермента: холестеринэстераза, холестериноксидаза и пероксидаза.

Установлено, что в обоих случаях ферменты ковалентно иммобилизованные на активированной бензохиноном поверхности МНА, проявляют свою активность и способны катализировать образование окрашенного продукта в цепи последовательных биохимических реакций. Доказано (рисунки 5 и 6), что обе тест-системы: позволяют многократно определять концентрацию глюкозы и холестерина in

vitro; могут функционировать в широком диапазоне температуры и pH, деионизованной воде и буферных системах разного состава. Системы обеспечивают линейный выход продукта: в интервале концентраций глюкозы, перекрывающем физиологические значения в крови человека (рисунок 5Б); в диапазоне низких концентраций холестерина (рисунок 6Б), что является преимуществом данных систем при их практическом использовании. Показано, что обе системы проявляют функциональную активность после длительного хранения при +4°C.

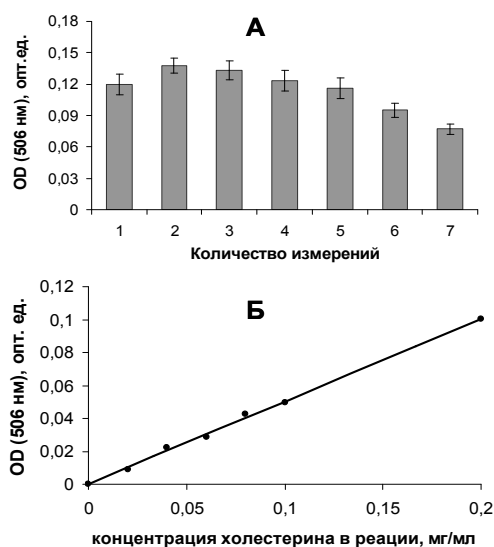


Рисунок 6 – Многократное использование тест-системы определения холестерина (А) и выход продукта реакции, катализируемой системой, в зависимости от концентрации холестерина (Б).

### III. МНА в конструировании систем адресной доставки лекарственных веществ

Многие современные лекарственные препараты, применяемые в медицинской практике, обладают существенными недостатками, связанными с возникновением негативных побочных эффектов. Причина состоит в том, что лекарственный препарат при его попадании в кровоток оказывает не только требуемое терапевтическое действие на очаг патологии, но может отрицательно влиять на здоровые органы и ткани организма. Поэтому, разработка новых лекарственных средств «прицельного» (адресного) действия, не вызывающих нежелательных побочных реакций, является актуальной задачей.

В последние годы появилось значительное количество работ по изучению возможности применения микро- и нанообъектов для получения новых лекарственных форм, обладающих избирательным действием на клетки-мишени определенного органа или ткани. Такие исследования проводят с использованием липосом [29], наночастиц золота и других металлов [30,31], нанотрубок [32], полимерных материалов [33]. Предполагается, что такие микро- и нанообъекты могут выполнять роль «наноконтейнеров», содержащих лекарственный препарат (или метку для визуализации патологически измененных

участков), и могут быть «адресованы» в требуемый орган (или ткань) организма.

Адресация создаваемых наносистем может осуществляться разными способами: с помощью направленного магнитного поля, с использованием физико-химических свойств наночастиц (например, липо- или гидрофильность и др.). Однако наиболее избирательным методом является адресация с помощью специфических рецепторов, антител или иных аффинных биомолекул, прикрепляемых к поверхности носителя (наночастицы) [34].

Создаваемая система адресной доставки должна включать три необходимых элемента (рисунок 7): носитель, которым может являться наночастица (или кластер наночастиц); доставляемый биологически активный компонент (например, лекарственный препарат); адресующая молекула (лиганд), например, антитело, которая обеспечивает средство к необходимой биологической мишени.

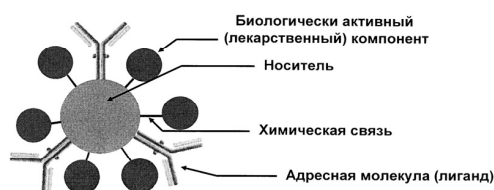


Рисунок 7 – Гипотетическая схема системы адресной доставки, конструируемой на основе наночастицы.

На основе МНА (как носителя) сконструирована модельная система адресной доставки, содержащая в качестве прототипа доставляемого лекарственного вещества бычий сывороточный альбумин (BSA), несущий радиоактивную метку ( $I^{125}$ ) для контроля и визуализации системы, и иммуноглобулины кролика против иммуноглобулинов мыши (RAM) в качестве адресующей молекулы [35,36]. Адресная система (комплекс RAM-наноалмаз-BSA $^{125}$ ) получена с помощью ковалентной иммобилизации белковых компонентов на частицы МНА, активированные бензохиноном. В экспериментах *in vitro* показано, что полученная система обладает высокой коллоидной устойчивостью в сыворотке и плазме крови, инертна по отношению к ее форменным элементам и не накапливается в них. Это принципиально важные показатели с практической точки зрения, поскольку система адресной доставки после ее введения в организм пациента должна свободно перемещаться в кровяном русле и не взаимодействовать с клетками крови. Установлено, что комплекс RAM-наноалмаз-BSA $^{125}$ , находящийся в сыворотке, обладает способностью специфически связываться с антигеном-мишенью (IgG мыши), иммобилизованным на модельном носителе (гранулы Sepharose 6B). Это позволяет говорить о перспективности использования МНА в качестве основы для конструирования систем адресной доставки лекарственных веществ к биологическим мишеням *in vivo*.

Тем не менее, следует подчеркнуть, что крайне важным аспектом исследований, связанных с разработкой и созданием наносистем адресной доставки, является необходимость изучения биодеструкции или элиминации носителей из организма после выполнения наносистемой терапевтической функции в условиях *in vivo*. Выяснение этих вопросов в отношении МНА требует дальнейшего изучения.

#### IV. МНА в нейтрализации токсинов и создании новых лечебных средств

Высокие адсорбционные качества и высокая коллоидная устойчивость МНА позволяют говорить о перспективности их применения в различных сферах практической медицины. Наличие МНА позволяет получать стерильные золи наночастиц для наружного и перорального применения, всех видов инъекций, включая внутривенные [37]. В исследованиях *in vivo* на разных видах животных (мыши, крысы, кролики, собаки) продемонстрирована высокая биосовместимость МНА [24,38,39].

Наиболее перспективными вариантами применения МНА в медицинских целях могут являться следующие. МНА могут быть использованы в качестве нового адсорбента (и энтеросорбента) для связывания и нейтрализации нежелательных и токсичных соединений. Например, установлена адсорбция афлатоксина В1 частицами МНА [40], что открывает возможности их применения для связывания и нейтрализации микотоксинов при детоксикации кормов и продуктов питания, пораженных плесневыми грибами рода *Aspergillus* [41]. Показано, что МНА снижают первично раздражающее действие хлорида кобальта, индуцирующего развитие контактного аллергического дерматита у животных [42]. Предполагается, что протекторный эффект МНА опосредован связыванием и нейтрализацией ионов кобальта, поскольку способность частиц МНА адсорбировать ионы двухвалентных металлов (включая ионы кобальта) доказана экспериментально. Рассматривается возможность применения МНА как нового адсорбента в технологиях экстракорпорального гемодиализа и плазмафереза [43].

Не менее перспективно применение МНА в создании новых лекарственных средств. О возможности использования этих наночастиц для создания систем адресной доставки лекарственных препаратов говорилось выше. Однако МНА могут быть использованы в качестве носителя и при создании новых лечебных препаратов пролонгированного и комбинированного действия. Например, исследована антибактериальная активность лизоцима (фермент, обладающий бактерицидным действием), иммобилизованного на МНА с помощью адсорбции и ковалентной пришивки [44]. На культурах грамотрицательных и грамположительных бактерий установлено, что иммобилизованный на МНА лизоцим в обоих случаях проявлял функциональную активность и вызывал лизис бактериальных клеток. Предполагается, что комплекс МНА-лизоцим может найти применение в качестве нового комбинированного лечебного средства для лечения поверхност-

ных ожоговых и посттравматических ран, подвергшихся бактериальному заражению.

Таким образом, приведенные факты свидетельствуют о перспективах применения МНА детонационного синтеза, как материала биотехнологического назначения, и показывают широту их возможного использования в биологии и медицине. Наиболее перспективны следующие направления применения МНА. Разработка эффективных способов сепарации, выделения и очистки биомолекул в объеме и колонной хроматографией. Конструирование новых систем индикации и биохимической диагностики (включая системы многоазового действия) и систем адресной доставки биологически активных веществ к биологическим мишеням. Создание новых адсорбентов для связывания и нейтрализации токсикантов и новых терапевтических средств пролонгированного и комбинированного действия. Мы полагаем, что потенциальными сферами медицинского применения МНА могут стать дерматология, гематология, токсикология и гастроэнтерология.

#### Литература

1. Webster T.J., Ahn E.S. // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* – 2007. – V. 103. – P. 275-308.
2. Ai K., Liu Y., Lu L. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 9496-9497.
3. Nikitin M.P., Zdobnova T.A., Lukash S.V. et al. // *PNAS.* – 2010. – V. 107. – P. 5827-5832.
4. Wang Z., Lee Y.H., Wu B. et al. // *Chemosphere.* – 2010. – V. 80. – P. 525-529.
5. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямкин А.И., Петров Е.А. // *Физика горения и взрыва.* – 1984. – Т. 20 – С. 100-104.
6. Даниленко В.В. // *Физика твердого тела.* – 2004. – Т. 46. – С. 581-584.
7. Holt K.V. // *Phil. Trans. R. Soc. A.* – 2007. – V. 365. – P. 2845- 2861.
8. Schrand A., Hens S.A. C., Shenderova O.A. // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* – 2009. – V. 34. – P. 18-74.
9. Say J.M., van Vreden C., Reilly D.J. et al. // *Biophys. Rev.* – 2011. – V. 3. – P. 171-184.
10. Бондарь В.С., Пузырь А.П. // *Физика твердого тела.* – 2004 – Т. 46. – С. 698-701.
11. Пузырь А.П., Бондарь В.С. // Патент РФ №2252192. Оpubл. 20.05.2005. Бюл. №14.
12. Пузырь А.П., Бондарь В.С. // Патент РФ №2258671. Оpubл. 20.08.2005. Бюл. №23.
13. Puzug A.P., Bondar V.S., Bukayemsky A.A. et al. // *NATO Sci. Ser. II. Math. Phys. Chem.* – 2005. – V. 192. – P. 261-270.
14. Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M. et al. // *Diam. Relat. Mater.* – 2009. – V. 18. – P. 620-626.
15. Бондарь В.С., Позднякова И.О., Пузырь А.П. // *Физика твердого тела.* – 2004 – Т. 46. – С. 737-739.
16. Бондарь В.С., Пузырь А.П., Пуртов К.В. и др. // *Российские нанотехнологии.* – 2008. – Т. 3. – С. 38-41.
17. Пузырь А.П., Бондарь В.С., Пуртов К.В. // Патент РФ №2366713. Оpubл. 10.09.2009. Бюл. №25.
18. Пуртов К.В., Пузырь А.П., Бондарь В.С. // *ДАН.* – 2008 – Т. 419. – С. 560-562.
19. Пуртов К.В., Бондарь В.С., Пузырь А.П. // Патент РФ №2352387. Оpubл. 20.04.2009 Бюл. №11.
20. Бондарь В.С., Пуртов К.В., Пузырь А.П. и др. // *ДАН.* – 2008 – Т. 418. – С. 267-269.
21. Puzug A.P., Burov A.E., Selyutin G.E. et al. // *Tribology Transactions.* – 2012. – V. 55. – P. 149-154.
22. Пуртов К.В., Бондарь В.С., Пузырь А.П. // *ДАН.* – 2001 – Т. 380. – С. 411-414.
23. Пузырь А.П., Позднякова И.О., Бондарь В.С. // *Физика твердого тела.* – 2004 – Т. 46. – С. 740-742.
24. Puzug A.P., Baron A.V., PurtoV K.V. et al. // *Diam. Relat. Mater.* – 2007. – V. 16. – P. 2124-2128.
25. Ронжин Н.О., Харин К.А., Пузырь А.П., Бондарь В.С. // *J. Sib. Fed. Univ. Biol.* – 2010. – V. 3. – P. 418-433.
26. Мамаева Е.С., Барон А.В., Пузырь А.П. и др. // *ДАН.* – 2011. – Т. 439. – С. 560-562.
27. Brandt J., Andersson L.O., Porath J. // *Biochim. Biophys. Acta.* – 1975. – V. 386. – P. 196-202.
28. Остерман Л.А. *Хроматография белков и нуклеиновых кислот.* М.: Наука. 1985. С.345-357.
29. Harrington K.L., Lewanski C.R., Stewart S.W. // *Clin. Oncol.* – 2000. – V. 12. – P. 16-24.
30. Agasti S.S., Chompoosor A., You C.-C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 5728-5729.
31. Kwangjae C., Wang X., Chen Z. et al. // *Clin. Cancer Res.* – 2008. – V. 14. – P. 1310-1316.
32. Bianco A. // *Exp. Opin. Drug Deliv.* – 2004. – V. 1. – P. 57-65.
33. Ulbrich K., Subr V. // *Adv. Drug Delivery Rev.* – 2004. – V. 56. – P. 1023-1050.
34. Kirpotin D.B., Drummond D.C., Shao Yi. et al. // *Cancer Res.* – 2006. – V. 66. – P. 6732-6740.
35. PurtoV K.V., Petunin A.I., Burov A.E. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* – 2010. – V. 5. – P. 631-636.
36. Пуртов К.В., Петунин А.И., Пузырь А.П. и др. // *Российские нанотехнологии.* – 2011 – Т. 6. – С. 97-102.
37. Пузырь А.П., Бортников Е.В., Скобелев Н.Н. и др. // *Сибирское медицинское обозрение.* – 2005. – Т. 1. – С. 20-24.
38. Пузырь А.П., Бондарь В.С., Селимханова З.Ю. и др. // *Сибирское медицинское обозрение.* – 2004. – Т. 2-3. – С. 25-28.
39. Пузырь А.П., Бондарь В.С., Селимханова З.Ю. и др. // *Сибирское медицинское обозрение.* – 2004. – Т. 4. – С. 19-23.
40. Пузырь А.П., Пуртов К.В., Шендерова О.А. и др. // *ДАН.* – 2007. – Т. 417. – С. 117-120.
41. Пузырь А.П., Буров А.Е., Бондарь В.С., Трусов Ю.Н. // *Российские нанотехнологии.* – 2010. – Т. 5. – С. 122-125.
42. Прохоренков В.И., Гребенникова В.В., Гайдаш А.А. и др. // *Сибирское медицинское обозрение.* – 2011. – № 3. – С. 34-38.
43. Барон А.В., Пузырь А.П., Барон И.И., Бондарь В.С. // *БЭБиМ.* – 2012. – (статья принята к публикации).
44. Mogilnaya O.A., Bondar V.S. // *Micro and Nanosystems.* – 2012. – V. 4. – P. 41- 47.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕРВНЫХ КЛЕТОК С НАНОЭЛЕКТОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*И.И. Бобринецкий<sup>1</sup>, А.С. Селезнёв<sup>1</sup>, В.А. Петухов<sup>1</sup>, С.В. Кораблин<sup>1</sup>, В.К. Неволин<sup>1</sup>, Г.Е. Федоров<sup>2</sup>, Р.Я. Подчерняева<sup>3</sup>, И.А. Суетина<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5, e-mail: vkn@nanotube.ru

<sup>2</sup>НИЦ «Курчатовский институт», 123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

<sup>3</sup>ФГБУ «Научно-исследовательский институт вирусологии им. Д.И. Ивановского» Минздравсоцразвития РФ, 123098, Москва, ул. Гамалеи, 16

Применение современных достижений нанотехнологий в клеточной инженерии и физиологии позволило исследовать взаимодействие нервных клеток с различными поверхностями на наноразмерных масштабах для получения информации об их активности, пролиферации, ориентации, а также для подведения и измерения электрических импульсов [1]. Интерес к исследованиям механизмов взаимодействия нервных клеток с внешними источниками возбуждения и соседними клетками связан, прежде всего, с необходимостью лучшего понимания деятельности центральной нервной системы, в частности, мозга.

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из перспективных продуктов нанотехнологий и могут быть использованы в инженерии тканей биологических объектов в качестве каркасного материала при регенерации тканей [1]. УНТ могут быть также использованы для обеспечения прочности структуры или придания ей новых свойств, таких как электропроводность. С помощью УНТ обеспечивается направленный рост клеток [2]. Благодаря уникальным электронным свойствам, высокой механической прочности, гибкости и большой удельной поверхности УНТ могут служить основой новых биосовместимых композитных материалов, используемых для решения задач тканевой инженерии [3]. В ряде работ представлены результаты по созданию композитных материалов на основе УНТ для биоинженерии, а именно, для регенерации хрящевых тканей [4, 5]. Подложки для культивирования клеток на основе УНТ, благодаря их уникальным свойствам, дают возможность оказывать на клетки стимулирующее воздействие различной природы.

В настоящем сообщении предложены методики формирования сплошных углеродных пленок на основе нанотрубок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы для реализации электропроводящего каркаса при культивировании нейронных клеток. Проведены комплексные исследования пролиферации клеток на полученных структурах. Также рассматриваются пути совершения стандартных мультиэлектродных систем с использованием углеродных нанотрубок для подведения и снятия потенциала с нервных клеток.

### 1. Материал углеродных нанотрубок

Формирование тонкопленочных каркасов из нанотрубок и исследование методами электронной,

атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Пленки однослойных углеродных нанотрубок (ОСНТ) формировали при химическом осаждении из газовой фазы на кремниевых подложках микроэлектронной полировки. Первоначально на поверхность кремневой подложки наносился многокомпонентный катализатор  $Al_2O_3 \cdot Fe_2(NO_3)_3 \cdot MoO_2$  (предоставлен Джорджтаунской Лабораторией нанонаук и микротехнологии (Georgetown Nanoscience and Microtechnology Laboratory, США) [17].

При этом было подготовлено три серии образцов, различающихся методом приготовления катализатора. В первой серии использовался катализатор, в м соответствии с рецептурой: 0.0063 моль Fe + 0.0019 моль Mo + 0.079 моль  $Al_2O_3$  на 4 мл метанола. Во второй и третьей сериях использовалась смесь, в которой количество  $Al_2O_3$  было уменьшено в пять раз.

Трехкомпонентный катализатор наносился на подложку методом центрифугирования: первый тип – по 10 мкл на пластину, второй тип – 10 мкл, третий тип – 30 мкл на пластину. После нанесения катализатора подложка отжигалась в нормальных условиях при температуре 90 °С в течение трех минут.

Подложка помещалась в кварцевую трубу с нагревателем, и рост нанотрубок происходил из метановодородной смеси (объемное отношение метан/водород составляло 6 : 1) при температуре 1000 °С.

### 2. Рост клеток нейробластомы

Перевиваемая линия клеток нейробластомы Neuro-2a была получена из Коллекции культур тканей ФГБУ «НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского» Минздравсоцразвития России. Клеточная линия культивировалась на питательной среде Игла MEM с добавлением 10 % эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС) (ООО «НПО «ПанЭко», г. Москва) с посевной дозой 200 000 кл/мл. Культивирование клеток проводили в 12-луночных планшетах, в которые помещали приготовленные стерильные подложки, а также контрольные стекла и инкубировали в термостате при 37 °С и 5 %  $CO_2$  в течение 72 часов.

Для микроскопического анализа подложки с выросшими клетками извлекались из питательной среды, фиксировались в течение 30 минут в 2,5 % глютаральдегиде и промывались в фосфатном буфере 2–3 раза по 2 мин, а затем дегидрировались выдер-

живанием в растворе 50 %, 70 % и 96 % этилового спирта в течение 2 мин в каждом.

Коррелированные исследования клеток Neuro-2a на поверхности сеток углеродных нанотрубок, полученных CVD методом на кремниевой подложке с использованием конфокального, атомно-силового микроскопа, и спектроскопии комбинационного (Рамановского) рассеяния проводились на приборе Centaur U HR. Использовались кремниевые кантилеверы серии NSG30 (ЗАО «НТ-МДТ», Москва, РФ).

Первоначально в оптический микроскоп отбиралась отдельно расположенная клетка, хорошо закрепленная на поверхности, о чем свидетельствует наличие ответвлений (фибрилл). Далее клетка на поверхности ОСНТ сетки исследовалась методами АСМ (рисунок 1).

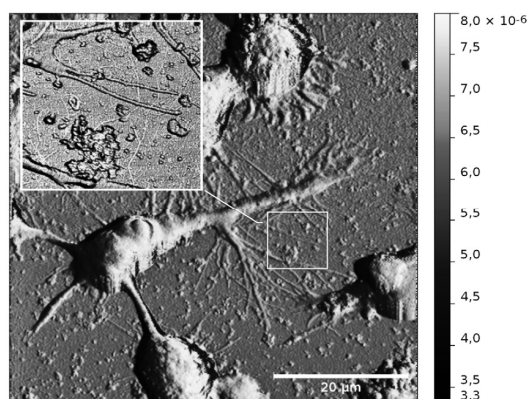


Рисунок 1 - АСМ – изображение клеток на ОСНТ пленке (на вставке: участок соединения ОСНТ с фибриллами клетки Neuro-2a)

### 3. Исследование пролиферации нервных клеток на нанотрубках

Для оценки пролиферативной активности клеток на ОУНТ был использован МТТ-тест по оптической плотности на длине волны 545 нм (ОП545 нм). Полученные данные по ОП545 нм пересчитывались с учетом линейных размеров подложек.

По данным МТТ-теста рост и развитие клеток на подложках с сетками нанотрубок первого типа несколько ниже, чем на контрольном стекле. При этом пролиферативная активность клеток на подложках с нанесенным на них чистым катализатором оказалась максимальной. Увеличение пролиферации на подложках с катализатором может быть связано с увеличением поверхностного рельефа за счет присутствия конгломератов каталитических частиц высотой 100-200 нм. Снижение пролиферации клеток на сетках нанотрубок воспроизводимо для различных типов. Тем не менее, микроскопические исследования демонстрируют сохранение морфологии клеток и, в целом, отсутствие различий со структурой клеток в контроле. Такое уменьшение пролиферации может быть связано с наличием значительного количества остатков катализатора и нанотрубок, выросших на нем и не закрепленных на поверхности кремниевой

подложки. Данный результат может быть связан с большими силами взаимодействия нанотрубок с подложкой, составляющих величину порядка десятков и сотен наноНьютонов. При этом сила связи с подложкой тем выше, чем меньше диаметр нанотрубок, и нанотрубке энергетически не выгодно разрывать связь со своим носителем. Вследствие этого, может наблюдаться токсический эффект нанотрубок, выросших на каталитических конгломератах, даже в случае, когда сам катализатор не является токсичным. Для образца типа 1 наиболее заметное снижение КП связано с максимальной концентрацией катализатора, и, следовательно, наибольшим количеством несвязанных с поверхностью нанотрубок на катализаторе. Тем не менее, общее количество нанотрубок, не связанных с поверхностью незначительно и общий эффект снижения пролиферации слабо выражен.

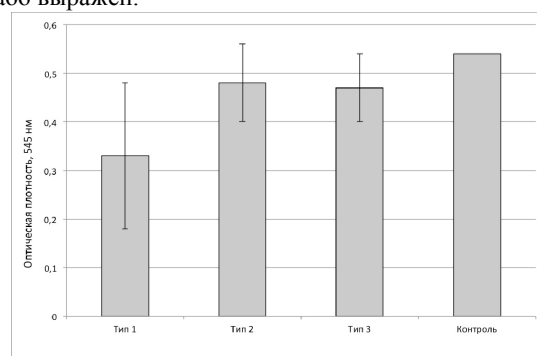


Рисунок 2 - Изменение коэффициента пролиферации клеток Neuro-2a на различных сетках нанотрубок

Таким образом, с учетом исследований КП и морфологии, клетки на подложках, сформированными методом химического осаждения из газовой фазы нанотрубками, не испытывают сильного негативного воздействия со стороны нанотрубок, а также остатков катализатора. Результаты данного исследования могут быть использованы для создания гибких электродов на основе углеродных нанотрубок для регистрации электрической активности, направленного роста нейронов, стимуляции и регенерации тканей через углеродные нанотрубки и создания нейропротезов.

### Литература

1. B.S. Harrison, A. Atala, Biomaterials. 28(2), 344 (2007).
2. P.X. Ma, Advanced Drug Delivery Reviews. 60(2), 184 (2008).
3. T. Dviro, B.P. Timko, D.S. Kohane, and R. Langer, Nature Nanotechnology. 6(1), 13 (2011).
4. С.А. Агеева, И.И. Бобринецкий, В.К. Неволин, В.М. Подгаецкий, С.В. Селищев, М.М. Симунин, В.И. Конов, В.В.Савранский //Известия вузов. Электроника. (5), 33 (2008).
5. F.L.Y. Yuen, G. Zak, S.D. Waldman, A. Docoslis, Cytotechnology. 56(1), 9 (2008).

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И НАНОДИСПЕРСНОГО КОРУНДА

В.А. Полубояров, Е.В. Волоскова, Л.К. Байкина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, e-mail: sanych@solid.nsc.ru

Объемы производства и потребления полимеров, производимых не только из нефтехимического сырья, но и из растительного либо животного, так называемые биополимеры, постоянно растут. Полимерные материалы являются серьезными конкурентами металлу, стеклу, керамике, занимая тем самым особое место в ряде отдельных отраслей современной промышленности. В настоящее время весьма актуальными представляются разработки по совершенствованию технологий производства биополимеров, обладающих широкой областью применения. Среди таких объектов особое место занимают ацетаты целлюлозы и коллаген, которые относятся к классу крупнотоннажных искусственных полимеров, получаемых из возобновляемого источника сырья.

Диацетат целлюлозы представляет собой биополимер, обладающий широкой областью применения в самых различных отраслях промышленности, в производстве упаковочных изделий, киноплёнок, пищевой промышленности, сельском хозяйстве, медицине, текстильной промышленности. На его основе получают нити, пленки, мембраны, фильтры, этролы [1].

Исключительный интерес в медицине представляет и такой биополимер, как коллаген. Так, например, коллагеновая пленка применяется для ускорения процессов заживления, нормализации процесса эпителизации, адаптации краев раны, защиты от воздействия внешних факторов [2]. Она может служить в качестве протектора между живой тканью и металлическим имплантантом, ускоряя процесс образования протеза соединительной тканью.

Однако данному виду полимерных материалов свойственна хрупкость, невысокие усталостные характеристики, что не всегда удовлетворяет необходимым требованиям и тем самым снижает их конкурентоспособность, поэтому поиск путей улучшения их физико-механических показателей является актуальным с точки зрения расширения их функциональных возможностей.

Одной из альтернатив для решения данной проблемы, предложенной в настоящей работе, является модифицирование выше указанных полимеров, используя механохимически полученный нанопорошок корунда.

## I. Экспериментальная часть

Для исследования модификатора на структуру и свойства таких полимеров как диацетат целлюлозы и низкомолекулярный коллаген, исследуемые композиции получали в виде пленок толщиной  $(30,0 \pm 1,5)$  мкм. Для этого навеску полимера диацетата целлю-

лозы помещали в стеклянный бюкс и смачивали ацетоном в расчете 1 г полимера на 10 мл растворителя, навеску же низкомолекулярного коллагена растворяли в дистиллированной воде в тех же концентрациях. Полученные смеси выдерживали в закрытом бюксе в течение 4 часов при температуре  $40^{\circ}\text{C}$ , периодически перемешивая. Для получения пленки готовые растворы наливали на стеклянные подложки и равномерно распределяли на ней скребком. Чтобы слой был равномерным, использовали стеклянные ограничители [3].

Для исследования влияния нанопорошка корунда, наполнитель вводили на стадии получения рабочего раствора полимера, а степень наполнения варьировали в пределах  $0,01 \dots 1$  масс. %. Нанопорошок модификатора получали механохимическим способом, описанным в работе [4].

Все испытания проводили после нормализации образцов при температуре  $(60 \pm 5)^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов и последующего конденсирования до температуры окружающей среды. Полученные образцы были исследованы на ряд физико-механических показателей, таких как плотность, прочность на разрыв, удлинение при разрыве, ионная проводимость. Для определения плотности был использован метод гидростатического взвешивания [5]. Для проведения испытания применялись лабораторные весы *Vibra HT* (Япония) с приспособлением для гидростатического взвешивания. Измерения прочностных характеристик проводились на разрывной машине РМ-5 по методике [6]. Электрическое сопротивление образцов измерялось при помощи потенциометрической схемы [7]. Кроме того был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) исходных (немодифицированных) и модифицированных пленок. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрометре *BRUKER RFS 100/S* (Германия). Мощность накачки лазера 300 мВт, длина волны 1064 нм. Методом оптической микроскопии были исследованы изменения, происходящие в структуре пленок при их модификации.

## II. Результаты и их обсуждения

Получены экспериментальные зависимости прочности на разрыв ( $\sigma$ ) (рисунок 1, А) и плотности коллагеновой пленки ( $\rho$ ) (рисунок 1, Б) в зависимости от содержания нанодисперсного корунда ( $W$ ) различного размера частиц ( $d$ ). Как видно из представленного рисунка, при содержании модификатора  $0,01 \dots 1$  масс.% происходит увеличение прочности на разрыв и плотности коллагеновых пленок. Для пленок модифицированных корундом со средним размером частиц 180 нм (рисунок 1, А, кривая 1) наблюдается максимальное значение прочности  $\sigma$

= 14,1 МПа и плотности  $\rho = 1,65 \text{ г/см}^3$  при содержании модификатора 0,01 масс. %. Прочность на разрыв и плотность исходной (немодифицированной пленки) составляет 11,2 МПа и  $1,38 \text{ г/см}^3$  соответственно.

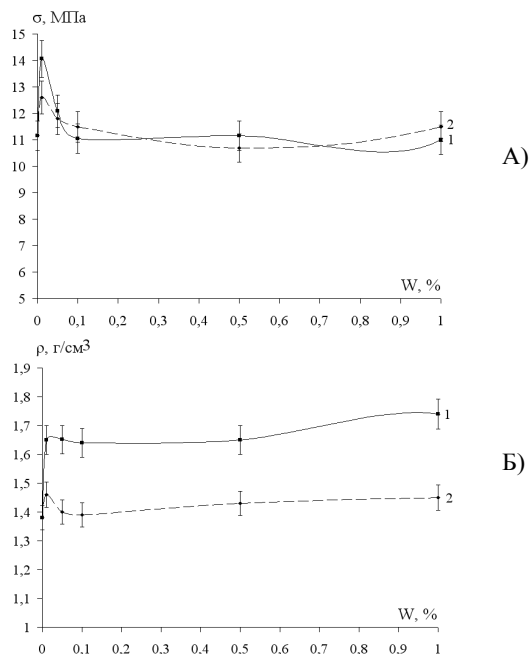


Рисунок 1 - Зависимости предела прочности на разрыв (а) и плотности (б) коллагеновой пленки от содержания нанодисперсного корунда со средним размером частиц: 1 –  $d=180 \text{ нм}$  и 2 –  $d=50 \text{ нм}$

Для пленок, наполненных корундом со средним размером частиц 50 нм той же концентрации предел прочности при разрыве и плотность соответственно равны 12,6 МПа и  $1,46 \text{ г/см}^3$ . Такое явление связано с тем, что концентрация модификатора 0,01 масс.% является оптимальной, при этом происходит равномерное распределение наноразмерных частиц корунда в структуре пленки. Эти частицы выступают центрами кристаллизации при формировании пленки. Превышение указанной концентрации модификатора снижает прочность пленок вследствие того, что частицы агрегируются и выступают в качестве дефектов структуры.

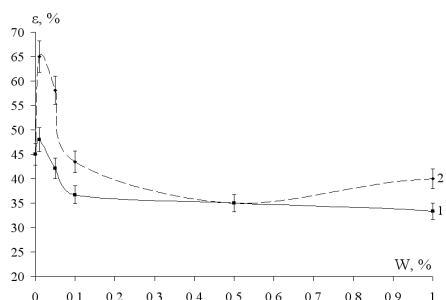


Рисунок 2 - Изменение удлинения при разрыве коллагеновых пленок, наполненных корундом со средним размером частиц 1 –  $d=180 \text{ нм}$  и 2 –  $d=50 \text{ нм}$

Аналогичную форму зависимости имеет изменение удлинения при разрыве модифицированных корундом коллагеновых пленок (рисунок 2). Как видно из рисунка максимальное значение удлинения коллагеновой пленки (65%) достигается при ее наполнении корундом со средним размером частиц 50 нм в количестве 0,05 масс. %.

Образование пленки из низкомолекулярного коллагена идет через стадию студня. После нанесения раствора коллагена на подложку при его остывании (ниже  $35^\circ\text{C}$ ) происходит образование внутримолекулярных агрегатов в процессе спирализации и образование межмолекулярных связей (узлов пространственной сетки) студня с сетчато-ячеистой структурой [8]. Внутримолекулярные агрегаты в исходной пленке выступают в качестве центров полимеризации. В результате этого происходит образование достаточно больших зерен полимера (рисунок 3, А).

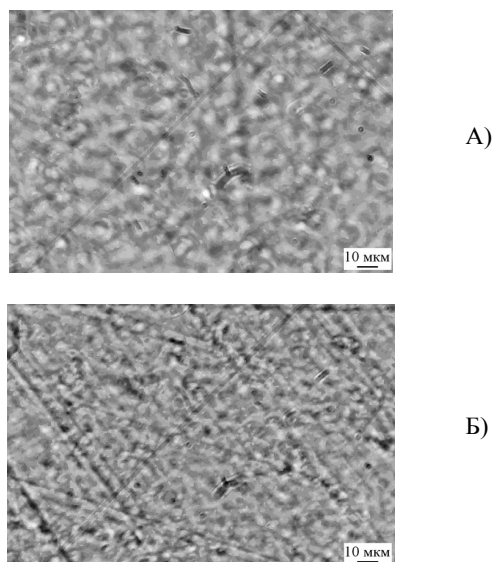


Рисунок 3 - Микроскопические снимки: а – немодифицированной; б – модифицированной 0,05 масс. % корундом (50 нм)

При введении модификатора в раствор коллагена при формировании пленки именно частицы модификатора будут выступать центрами кристаллизации, тем самым препятствуя росту зерна. Следовательно, агрегирования макромолекул низкомолекулярного коллагена происходить не будет и при кристаллизации будут образовываться зерна меньшего размера, т.е. происходит структурирование полимера (рисунок 3, Б).

Структурированием полимера, т.е. уменьшением его размера зерна и увеличением однородности, можно объяснить возрастание эластичности модифицированной пленки.

Как видно из данных КР спектроскопии (рисунок 4) при введении корунда в количестве 0,01 масс. % ( $d=50 \text{ нм}$ ) наблюдается увеличение интенсивностей пиков, отвечающих за наличие пептидной группы:



C=O ( $1680 \text{ cm}^{-1}$ ), N-H ( $1450 \text{ cm}^{-1}$ ) и C-N ( $1250 \text{ cm}^{-1}$ ). Это говорит о том, что происходит разрыв межмолекулярных связей, восстанавливается более выгодная конформация цепей и в пептидной связи O=C-N образуется система из  $\pi$ -связей (рисунок 5), которая способствует повышению поляризуемости пептидной связи.

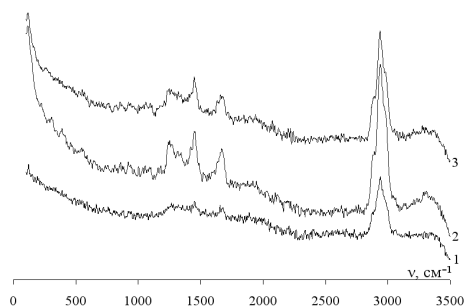


Рисунок 4 - КР спектры желатиновых пленок: 1 – исходной; модифицированной корундом ( $d=50 \text{ нм}$ ): 2 – 0,01 масс. %; 3 – 0,05 масс. %

При введении нанодисперсного модификатора в раствор полимера происходит разрушение межмолекулярных связей между его макромолекулами. При этом энергия, которая шла на образование межмолекулярных связей, компенсируется изменением конформации макромолекул путем поворота вокруг связи N-C и образованием  $\pi$ -связи между атомом азота и углерода в группе N-C=O.

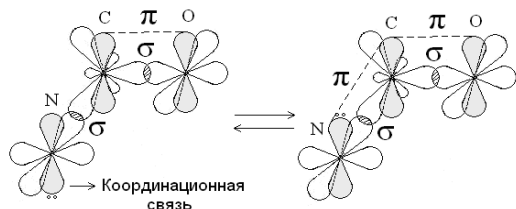


Рисунок 5 - Образование системы  $\pi$ -связей при модифицировании желатиновых пленок корундом

Аналогичный эффект наблюдается и при модифицировании коллагеновых пленок корундом в количестве 0,05 масс. % со средним размером частиц 180 нм.

Подобные экспериментальные зависимости были установлены и для диацетатцеллюлозных пленок. С увеличением содержания корунда со средним размером частиц 50 нм, плотность диацетатцеллюлозной пленки увеличивается. Однако при содержании 0,05 % корунда плотность пленки является максимальной ( $1,39 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с плотностью исходной пленки ( $1,30 \text{ г/см}^3$ ). Кроме того, были проведены исследования прочностных свойств диацетатцеллюлозных пленок в зависимости от содержания керамического наполнителя, данные которых хорошо коррелируют с результатами, полученными при измерении плотности. Напряжение (предел прочности на разрыв) образца плотностью около 1,39

$\text{г/см}^3$  является максимальной (63 МПа) и превышает напряжение исходной пленки (34 МПа) практически в 2 раза.

С целью исследования влияния нанодисперсного корунда на ионную электрическую проводимость диацетатцеллюлозных пленок было измерено электрическое сопротивление полученных образцов, при этом можно отметить следующие особенности: при увеличении концентрации корунда до 0,05 % наблюдается увеличение электропроводности образцов модифицированной диацетатцеллюлозной пленки, дальнейшее увеличение содержания корунда приводит к уменьшению электропроводности пленки. Начальное увеличение удельной проводимости образцов можно объяснить увеличением содержания гидроксо-группировок, присутствующих на поверхности частиц корунда и отвечающих за ионную проводимость [9]. Дальнейшее увеличение содержания корунда в образцах приводит к образованию агрегатов, в результате чего происходит взаимодействие кислотных и основных группировок на поверхностях близлежащих частиц, что приводит к увеличению размера частиц, образованию воды и, как следствие, к уменьшению содержания проводящих ионных групп (уменьшению электропроводности).

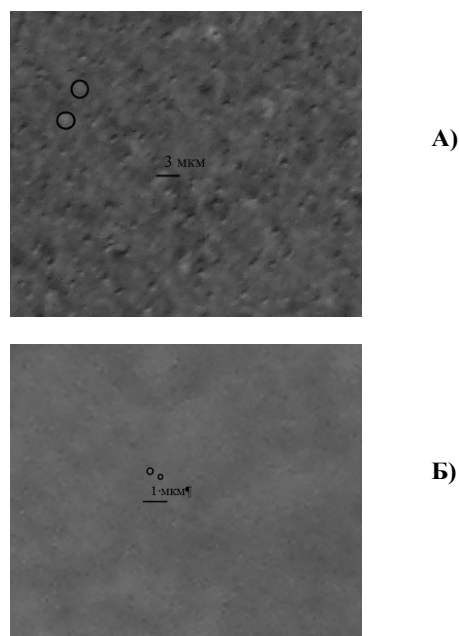


Рисунок 6 - Микроскопические снимки: а – немодифицированной и б – модифицированной 0,05 % корундом диацетатцеллюлозных пленок

Из микроскопических снимков образцов диацетатцеллюлозной пленки исходной (рисунок 6, А) и наполненной нанодисперсным корундом в количестве 0,05 % (рисунок 6, Б) видно, что добавление керамического наполнителя также приводит к измельчению зерна диацетата целлюлозы практически в десять раз. Керамические наночастицы как и в

предыдущем случае выступают в качестве структурообразующих центров, препятствующих росту зерна.

Измельчение зерна приводит к тому, что структура модифицированного полимера становится более плотной, и как следствие, увеличивается прочность при разрыве.

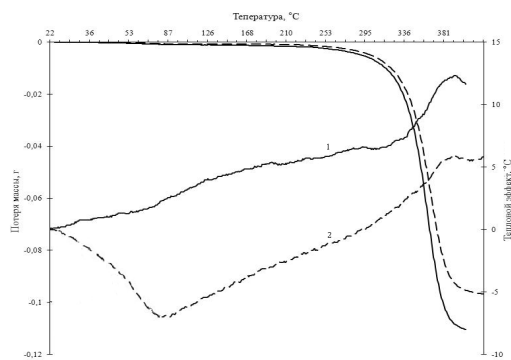


Рисунок 7 - Кривые ДТА разложения диацетатцеллюлозных пленок: 1 – исходной и 2 – модифицированной корундом с содержанием 0,05 %

По данным дифференциального термического анализа (рисунок 7) видно, что для диацетатцеллюлозной пленки, наполненной нанодисперсным корундом (рисунок 7, кривая 2), характерен пик при температуре 80°C, который отвечает испарению ацетона, используемого в качестве растворителя. Это связано с тем, что зерна модифицированного полимера обладают меньшим размером, и как следствие, большей поверхностной энергией, именно поэтому они могут выступать в качестве активных адсорбционных центров и адсорбировать молекулы растворителя из раствора. На кривой дифференциального термического анализа немодифицированного полимера (рисунок 7, кривая 1) данный пик вообще не выявлен, что связано со слишком большим размером зерен (более 1 мкм), которые не обладают достаточной поверхностной энергией для того чтобы выступать в качестве центров адсорбции.

### III. Выводы

1. Разработана методика получения композиционных материалов на основе биополимеров, таких как диацетат целлюлозы и низкомолекулярный коллаген и механохимических керамических нанопорошков корунда.
2. Анализ влияния модифицирования полимеров механохимически полученными керамическими нанопорошками корунда, показал что происходит измельчение зерна полимеров практически в 10 раз по сравнению с исходными, в результате чего структура модифицированных полимеров становится более плотной, и как следствие, улучшаются их физико-механические показатели.
3. Установлено, что нанодисперсные керамические частицы корунда, введенные в диацетатцеллюлозные и коллагеновые пленки (в количестве, не превышающем 1 масс. %), повышают их плотность

и прочность. При содержании корунда 0,05 масс. % плотность диацетатцеллюлозных плёнок является максимальной и составляет 1,39 г/см<sup>3</sup>, напряжение такой плёнки превышает напряжение исходной плотностью 1,30 г/см<sup>3</sup> практически в 2 раза. При содержании корунда (средний размер частиц 180 нм) 0,01 масс. % прочность на разрыв и плотность коллагеновых плёнок является максимальной и составляет 14,1 МПа и 1,65 г/см<sup>3</sup> соответственно.

4. По данным КР спектроскопии коллагеновых пленок установлено, что нанодисперсный модификатор способствует разрыву межмолекулярных связей и изменению конформаций макромолекул.

5. Выявлена корреляция между удельной электропроводностью и плотностью диацетатцеллюлозных пленок при содержании корунда 0,05 масс. %, что говорит о наилучшей гомогенности распределения керамического наполнителя данной концентрации в образце, выступающих в качестве структурообразующих центров, препятствующих росту зерна.

6. Показано, что модифицированный полимер диацетата целлюлозы обладает достаточным размером зерна для того чтобы его поверхность могла обладать хорошими адсорбционными характеристиками.

### Литература

1. Манушин В. И., Никольский К.С., Минскер К.С., Колесов С.В. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе – Владимир: ОАО НПО ПОЛИМЕРСИНТЕЗ, 2002. – 107 с.
2. Бенькевич К., Гжегожевская У., Пилявский. С. // Кожевенно-обувная промышленность. – 1984. – №12. – С. 15-17.
3. Сёренсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 381 с.
4. Полубояров В. А., Коротаева З.А., Андрюшкова О.В. // Неорганические материалы. – 2001. – Т.37. – №5. – С.592-595.
5. ГОСТ 15139-69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы). – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 18 с.
6. ГОСТ 13525.1-79. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении.: М.: Стандартинформ, 2007. – 5 с.
7. Грибанов Ю.И. Измерение слабых токов, зарядов и больших сопротивлений. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 80 с.
8. Роговин Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. – 1974. –Т. 43. - № 6. – С. 1102-1135.
9. Андрюшкова О.В., Полубояров В.А., Паули И.А., Коротаева З.А. Механохимия создания материалов с заданными свойствами – Новосибирск: Изд-во НГТУ. - 2010. – 352 с.

**Раздел 7.**  
**ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ**  
**В ОБЛАСТИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**  
**И ТЕХНОЛОГИЙ**

## ОСОБЕННОСТИ ФГОС ВПО-3 И ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

М. С. Лобасова, А. И. Лямкин

Сибирский федеральный университет, 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79,  
e-mail: MLobasova@sfu-kras.ru

Введение в 2011 году стандартов третьего поколения (ФГОС ВПО-3) показало, что понятие «нанотехнологии» превращается из специальности (направления) в область деятельности. Анализ утвержденных образовательных стандартов показал две основные закономерности: во-первых, из перечня направлений подготовки бакалавров и магистров исчезло название «Нанотехнология» и, во-вторых, в качестве профилей направлений подготовки бакалавров в самых разнообразных вариантах появились названия, включающие приставку «нано-».

В настоящем сообщении приведены результаты анализа федеральных образовательных стандартов высшего профессионального образования для направлений подготовки бакалавров и магистров, осуществляемых Институтом инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета (ИИФ и РЭ СФУ).

### I. Подготовка студентов по ГОС ВПО-2

Направления подготовки бакалавров, магистров и специалистов «Нанотехнология» появились в 2006 году [1]. Все стандарты были утверждены 18 января 2006 года. В направление подготовки специалистов по ГОС ВПО-2 входили две специальности – «Нанотехнология в электронике» и «Наноматериалы». Проекты Государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования одобрены на заседании УМС по направлению «Нанотехнология» 6 сентября 2005 года, протокол № 4. Составители стандартов – УМО по образованию в области радиотехники, электроники, биомедицинской техники и автоматизации.

В связи с тем, что все стандарты по направлению «Нанотехнология» разрабатывались одним и тем же УМО и утверждались одним и тем же УМС, в них наблюдается преемственность в подготовке бакалавров и специалистов. В этих стандартах полностью унифицированы гуманитарный, естественнонаучный и общепрофессиональный блоки дисциплин.

Кафедра «Нанофазных материалов и нанотехнологий» ИИФ и РЭ СФУ в 2009 году выпустила первых бакалавров по направлению «Нанотехнология» и в 2014 году выпустит последних студентов, принятых на второй образовательный стандарт. Для продолжения обучения в направлении «Техническая физика» была открыта магистерская программа «Физика ультрадисперсных и наноструктур». По этой программе обучаются студенты, получившие дипломы бакалавров по направлениям «Нанотехнология» и «Физика». Всего на сегодняшний момент кафедрой выпущено 21 бакалавр и 8 магистров.

### II. Переход к ФГОС ВПО-3

Стандарты высшего профессионального образования третьего поколения разрабатывались, с одной стороны, достаточно долго, с другой стороны, в значительной спешке. Хотя макет федерального образовательного стандарта и был утвержден Министерством образования и науки еще в 2008 году, ко времени принятия стандартов он значительно изменился. В частности, из стандартов были убраны сведения о разработчиках, о профилях бакалавриата. Эта информация теперь содержится в Примерных основных образовательных программах (ПООП), которых по некоторым направлениям больше одной.

УМС и УМО, разрабатывающие стандарты разных направлений подготовки, очень мало взаимодействовали друг с другом, что тоже не лучшим образом отразилось на качестве принятых образовательных стандартов. Примером такой рассогласованности действий разработчиков стандартов явилось большое разнообразие осваиваемых студентами одной укрупненной группы компетенций, в том числе и общекультурных.

Для направления же «Нанотехнология» такое разобщение в действиях УМО в первоначальной стадии вообще оказалось губительным. Одним из разработчиков ФГОС ВПО-3 и ПООП по направлению «Нанотехнология» оказался Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» [2], в результате чего трансформировалось и название, и содержание направления – 222900 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (табл. 1, [3-5]), а специальность «Наноматериалы» вообще исчезла. Единственный материаловедческий профиль этого направления – «Материалы микро- и наносистемной техники» (табл. 2, [6-11]) – существенно сужает область разработки и применения наноматериалов, которая не ограничивается электроникой.

Таблица 1. Перечень направлений подготовки бакалавров и магистров по ФГОС ВПО-3 в области нанотехнологий

№	Шифр	Название	Дата утверждения
1	022200	Наносистемы и наноматериалы*	15.12.10
2	152100	Наноматериалы**	25.10.11
3	152200	Наноинженерия	16.11.10
4	222900	Нанотехнологии и микросистемная техника	22.12.09

\* Только междисциплинарная магистратура, бакалавриат не предусмотрен.

\*\* Стандарт магистратуры пока отсутствует.

Таблица 2. Перечень профилей бакалавров по ФГОС ВПО-3 в области нанотехнологий

№	Шифр	Название программы	Название профиля
1	020300	Химия, физика и механика материалов	Функциональные, конструкционные материалы и наноматериалы
2	140700	Ядерная энергетика и теплофизика	Нанотехнологии и наноматериалы в энергетике
3	200100	Приборостроение	Приборы исследования и модификации материалов на микро и наноразмерном уровне
4	210100	Электроника и нанoeлектроника	Нанотехнология в электронике
5	211000	Конструирование и технология электронных средств	Конструирование и технология нанoeлектронных средств
6	222900	Нанотехнологии и микросистемная техника	Материалы микро- и наносистемной техники
7	223200	Техническая физика	Физика нанотехнологий и наноразмерных структур

Шагом вперед, в расширении поля деятельности будущих специалистов, оказалось появление в 2010 году направлений подготовки бакалавров и магистров «Наноинженерия». Однако задача подготовки специалистов в области наноматериалов, не связанных с электроникой, этим по-прежнему не решалась. В перечне профилей этого бакалавриата также нет материаловедческих.

Затем был утвержден стандарт междисциплинарной магистратуры «Наносистемы и наноматериалы». Эта магистратура относится к группе естественных, а не инженерных наук, как остальные направления, и первоначально предполагалось, что в ней могут продолжать обучение бакалавры по направлениям «Физика», «Химия», «Химия, физика и механика материалов». Недостатком этой магистратуры в настоящий момент стал новый порядок расчета стоимости обучения одного студента. Все направления, кроме второй укрупненной группы, попали по Постановлению Президента и Правительства РФ в категорию с высокой стоимостью обучения.

И наконец, в конце 2011 года, когда первый набор по ФГОС ВПО-3 уже был произведен, утверждается стандарт направления подготовки бакалавров «Наноматериалы». При этом, хотя информация о его утверждении появилась весной 2012 года, Министерство образования и науки не предлагало это направление для набора и в 2012 году.

### III. Нанотехнологические профили других направлений

Другой возможностью готовить специалистов в области нанотехнологий, в целом, и наноматериалов, в частности, является подготовка бакалавров по соответствующим профилям (табл. 2).

В свое время, еще во втором образовательном стандарте, появилось направление «Материаловедение и технология новых материалов» [12] среди магистерских программ которого была программа «Материаловедение и технологии наноматериалов и покрытий». Эта магистерская программа рассматривалась кафедрой «Нанофазных материалов и нанотехнологий» в качестве возможной, для продолжения обучения в магистратуре бакалавров по направлению «Нанотехнология». Затем по ФГОС ВПО-3 это направление трансформировалось в направление «Материаловедение и технологии материалов», но так как уже существовала магистратура по направлению «Техническая физика», то новая магистерская программа не понадобилась.

Таким образом, по федеральным образовательным стандартам высшего профессионального образования третьего поколения среди направлений подготовки бакалавров, осуществляемых Институтом инженерной физики и радиоэлектроники СФУ, имеются как специализированные направления в области нанотехнологий, так и отдельные профили.

### Литература

1. ГОС ВПО по направлению 210600 «Нанотехнология» (бакалавриат), № 735 тех/бак, 18.01.2006.
2. ФГОС ВПО по направлению 222900 «Нанотехнологии и микросистемная техника» (бакалавриат), № 802 от 22.12.2009.
3. ФГОС ВПО по направлению 022200 «Наносистемы и наноматериалы» (магистратура), № 1970 от 15.12.2010.
4. ФГОС ВПО по направлению 152100 «Наноматериалы» (бакалавриат), № 2523 от 25.10.2011.
5. ФГОС ВПО по направлению 152200 «Наноинженерия» (бакалавриат), № 1158 от 16.11.2010.
6. ФГОС ВПО по направлению 020300 «Химия, физика и механика материалов» (бакалавриат), № 533 от 19.05.2010.
7. ФГОС ВПО по направлению 140700 «Ядерная энергетика и теплофизика» (бакалавриат), № 714 от 08.12.2009.
8. ФГОС ВПО по направлению 200100 «Приборостроение» (бакалавриат), № 756 от 21.12.2009.
9. ФГОС ВПО по направлению 210100 «Электроника и нанoeлектроника» (бакалавриат), № 743 от 21.12.2009.
10. ФГОС ВПО по направлению 211000 «Конструирование и технология электронных средств» (бакалавриат), № 789 от 22.12.2009.
11. ФГОС ВПО по направлению 222300 «Техническая физика» (бакалавриат), № 745 от 21.12.2009.
12. ГОС ВПО по направлению 551600 «Материаловедение и технология новых материалов» (магистратура), № 306 тех/бак, 05.04.2000.

## РАЗРАБОТКА МОДЕЛЬНОГО РЯДА УЛЬТРАЗВУКОВЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*В.Н.Хмелев, А.В. Шалунов, М.В. Хмелев*

ООО «Центр ультразвуковых технологий», 659328, Алтайский край, г. Бийск, а/я 416, e-mail: vnh@bti.secna.ru

На сегодняшний день огромные перспективы открываются для ультразвуковых (УЗ) технологий обработки веществ и получения наноматериалов. Примерами таких технологий могут служить: получение нанодисперсных частиц (в том числе, алмазов) в кавитационных пузырьках, получение сверхтонких аэрозолей для нужд электронной и химической промышленности, нанесение покрытий, получение устойчивых наноэмульсий, уплотнение нанопорошков, очистка, разделение, растворение и т.п.

Разрабатываемое оборудование базируется на четырех физических эффектах, возникающих в ультразвуковых полях высокой интенсивности. Это ультразвуковая кавитация, коагуляция, сушка и распыление частиц с гребней капиллярных волн, возникающих на поверхности, колеблющейся с ультразвуковой частотой.

### **I. Ультразвуковое оборудование для получения, модификации поверхности наночастиц и их введения в полимерные материалы**

Действие этого класса УЗ оборудования основано на эффекте УЗ кавитации. УЗ кавитация представляет собой образование и последующее захлопывание парогазовых пузырьков в жидкости сопровождающиеся образованием мощнейших ударных волн и микропотоков и является основным движущим фактором процесса диспергирования – измельчения однородного материала для получения наноразмерных частиц; разрушения агломератов, модификации поверхности наночастиц, получения устойчивых суспензий.

На рисунке 1 представлены фотографии разработанных ультразвуковых аппаратов.



*Рисунок 1 – Модельный ряд ультразвукового оборудования для кавитационного получения наночастиц*

Для лабораторных исследований процессов получения наночастиц и модификации их поверхности был разработан ряд УЗ аппаратов меньшей мощности, показанный на рисунке 2.



*Рисунок 2 – Модельный ряд УЗ оборудования для кавитационного получения наночастиц и модификации их поверхности лабораторного применения*

Разработанный модельный ряд имеет следующий набор мощностей воздействия: 0,1; 0,2; 0,4; 0,63; 0,8 кВА – для лабораторного применения и 1,2, 3; 4; 6; 8; 10 кВА для промышленного применения. Установлено, что применение УЗ диспергирования позволяет получать частицы с размерами от 560 нм до 10 нм.

Для разрушения агломератов частиц, получения суспензий, модификации поверхности наночастиц и очистки от монослоев органических и неорганических материалов был разработан комплекс УЗ аппаратов проточного типа, показанный на рисунке 3.



*Рисунок 3 – Модельный ряд ультразвукового оборудования для проточной обработки наночастиц*

Разработанные аппараты имеют следующий ряд рабочих мощностей: 3; 4; 6; 8; 10 кВА.

Помимо модификации поверхности частиц, разработанные аппараты могут быть использованы для введения наночастиц в полимерные композиции, приводящих к образованию супрамолекулярных структур, обеспечивающих рост эксплуатационных характеристик наполненных пластиков, полимеров и смол. Равномерное распределение модифицированных наночастиц обеспечит повышение трибологических свойств смазочных композиций, гарантийного срока хранения, отсутствие седиментации, как следствие снижение рисков образования крупных агрегатов и выхода из строя механизмов, а также более привлекательного вида продукта.

### **II. Ультразвуковое оборудование для коагуляции наночастиц в газовых и водных средах**

Коагуляция представляет собой процесс сближения и укрупнения, взвешенных в газе или жидкости мелких твёрдых частиц, жидких капелек и газовых пузырьков под действием акустических колебаний звуковых или ультразвуковых частот.

Ультразвуковая коагуляция позволит создавать агрегаты наночастиц, размерами в 100...200 раз превышающими исходный размер частиц, которые могут быть легко выделены из технологической среды. При резком увеличении интенсивности УЗ поля, полученные агрегаты могут быть вновь диспергированы до размеров исходных частиц.

Фотографии, разработанного оборудования для коагуляции наночастиц, представлены на рисунке 4.



*Рисунок 4 – Модельный ряд ультразвукового оборудования для коагуляции аэрозолей*

На сегодняшний день размер успешно коагулируемых частиц составляет 500...10 нм. Предварительные исследования показали высокую степень коагуляции частиц до 90...97% в зависимости от размера частиц.

### **III. Оборудование для сушки наночастиц в ультразвуковых полях высокой интенсивности**

Применение ультразвуковой сушки позволяет решить проблему сушки нанопорошков (термолабильных, легкоокисляющихся, взрыво- и горючопасных) получаемых, например, при кавитационном диспергировании в жидкостях без повышения температуры.

Фотографии ультразвуковых сушилок приведены на рисунке 5.



*Рисунок 5 – Модельный ряд ультразвукового оборудования для сушки наночастиц*

Основой оборудования являются дисковые излучатели. В настоящее время разработаны установки, рассчитанные на одновременную загрузку 1, 3, 5, 10 и 15 кг высушиваемого материала. Установлена эффективность применения ультразвуковой сушки термолабильных и легкоокисляющихся порошков при температуре менее 40 °С.

### **IV. Ультразвуковое оборудование для распыления жидкостей, содержащих наночастицы**

УЗ распыление жидкостей происходит за счет увеличения поверхностной энергии пленки жидкости путем наложения на нее механических колебаний высокой интенсивности. Эти колебания образуются под действием ударных волн, образующихся при захлопывании кавитационных пузырьков.

На рисунке 6 приведены фотографии разработанных ультразвуковых распылителей.



*Рисунок 6 – Модельный ряд ультразвуковых распылителей наночастиц*

Основным преимуществом УЗ распыления по сравнению с другими способами распыления является высокая монодисперсность и мелкодисперсность получаемых капель жидкости. В свою очередь это позволяет наносить равномерные покрытия, содержащие наночастицы, или получать наночастицы путем распыления растворов веществ с последующим их высушиванием, например в УЗ полях.

### **Литература**

1. Хмелев В.Н. и др. Ультразвуковые многофункциональные и специализированные аппараты для интенсификации технологических процессов в промышленности // Барнаул: АлтГТУ, 2007. – 416 С.
2. Хмелев, В.Н., Шалунов А.В. // Нанотехнологии и охрана здоровья: 2011. – № 1. – С. 30-33
3. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Хмелев М.В. // Перспективы развития nanoиндустрии Алтая. – 2009. – С. 19-21.

## СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ BRUKER AXS ДЛЯ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НАНО-ИНДУСТРИИ

С.Г. Захвеев

Bruker AXS, 690090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 6/1, zsg@bruker.ru

Основной задачей современного материаловедения является описание макро-свойств через исследование микро-структуры веществ. Рентгеновская дифрактометрия, в этом вопросе, является во многом универсальным и незаменимым инструментом. Качественное и количественное определение фазового состава, параметров кристаллических решеток — есть рутинная задача для порошковых дифрактометров предлагаемых компанией **Bruker AXS**. Самый простой, и в то же время точный и надёжный, настольный порошковый дифрактометр **D2 PHASER** позволит получить необходимый результат.



На дифрактометрах серии **D8 ADVANCE** становится доступен профессиональный уровень исследований. Различные геометрии рентгеновской оптики, оптимальный тип детектора, необходимая температурная приставка (10°K до 1400°K) позволят проводить исследования в режиме *in situ*. На данном дифрактометре возможно осуществить до 1000 конфигураций варьируя такие элементы как трубка, детектор, геометрия пучка, прободержатели. Программная среда **DAVINCI DESIGN** и оптика **PUSH&PLUG** позволят максимально быстро и понятно переходить от одной конфигурации к другой.



**D8 DISCOVER** — инновационное решение в области анализа тонких плёнок, стресс анализ на остаточные напряжения и текстуру, микродифракция, вот неполный перечень решаемых на этом приборе задач. Модуль **ULTRA GID** позволит проводить измерение тонких слоёв от 0.1 нм методами рентгеновской рефлектометрии, детектор **VANTEC-1** позволит быстро измерить и картировать поверхность образца. Многообразие конфигураций и простота их установки будет обеспечена программной средой **DAVINCI DESIGN**.



**NANOSTAR** — система для исследования структуры, размеров, распределения наноразмерных соединений (доменов) в жидких, порошковых, твёрдых и плёночных образцах методами малоуглового рентгеновского рассеяния **SAXS**. Двумерный детектор **VANTEC-2000** позволит проводить измерения с максимально возможным угловым разрешением, низким фоном и в широком динамическом диапазоне — 1 000 000 000 с<sup>-1</sup>. Размер исследуемых включений от 1 нм до 100 нм (объём, площадь поверхности и форма наночастиц). У исследователя имеется возможность наблюдать за протеканием процесса в изменяющихся условиях без дополнительной подготовки образца.



Анализ элементного состава стал тривиальной задачей с рентген-флуоресцентными спектрометрами **BRUKER AXS**. Настольный энергодисперсионный спектрометр **S2 RANGER** даёт возможность анализировать пробы в элементном диапазоне от Na до U, в диапазоне концентраций от десятков ppm до 100%. **S8 TIGER** — волнодисперсионный спектрометр высокого уровня автоматизации с диапазоном элементов от Be до U, динамическим диапазоном от долей ppm до 100%. Высокая производительность и возможность круглосуточной работы, делает его незаменимым для рутинного анализа большого потока проб.





# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ПРИВЕТСТВИЯ</b> .....	5
<b>Раздел 1. ФИЗИКО-ХИМИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) ПОРОШКОВ И СИСТЕМ</b>	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТАТЬ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ</b> <i>Е.А. Петров, К.С. Барабошкин, Н.В. Бычин, Б.В. Ларионов, И.В. Байрамян</i> .....	14
<b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ С КОМПОНЕНТАМИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ</b> <i>В.Н. Попок, Н.П. Вдовина</i> .....	16
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОАЛМАЗОВ</b> <i>К.С. Барабошкин, Н.В. Козырев, В.Ф. Комаров</i> .....	20
<b>ИЗУЧЕНИЕ РЕЖИМОВ ПРОЦЕССА РОСТА СЛОЕВ АЛМАЗА В ГАЗОВОЙ СМЕСИ <math>CH_4 + H_2</math> Пониженного Давления в методе нагретой нити</b> <i>Е.П. Прокопьев, А.С. Тимошенко, С.П. Тимошенко, О.М. Бритков, И.М. Бритков</i> .....	23
<b>ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ЧАСТИЦ</b> <i>А.П. Возняковский</i> .....	25
<b>УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИТЯГИВАЮЩИХСЯ МЯГКИХ СФЕР ДЛЯ АРГОНА</b> <i>А.Ю. Бабушкин, А.И. Лямкин</i> .....	27
<b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ</b> <i>А.Я. Корец, И.В. Королькова, А.С. Крылов, Е.В. Миронов, Е.В. Рабчевский</i> .....	29
<b>СЕЛЕКТИВНАЯ ПЛАЗМОННАЯ АНТЕННА ДЛЯ N-V ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ В НАНОАЛМАЗЕ</b> <i>А.А. Лямкина, Ю.Г. Галицын, С.П. Мощенко, А.И. Лямкин</i> .....	31
<b>РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ «КИСЛОРОД-АЗОТ» ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ</b> <i>А.П. Ильин, Л.О. Роот</i> .....	34
<b>ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОГО ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ НН Al В ВОЗДУХЕ</b> <i>А.В. Мостовицков</i> .....	38
<b>ПАРАМЕТРЫ УГЛЕРОДНОЙ ПЛАЗМЫ ВЧ ДУГИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР</b> <i>Г.Н. Чурилов, И.В. Осипова, В.А. Лопатин, А.Л. Колоненко, Г.А. Глущенко, Т.А. Леонова, И.А. Дубинина, К.О. Новикова</i> .....	40
<b>ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГНИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ПЕРМАЛЛОЯ</b> <i>А.В. Изотов, Б.А. Беляев, П.Н. Соловьев</i> .....	42
<b>ТЕРМОАКТИВИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ИНТЕРФЕЙСА КЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Ni, Pd) ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ГРАФЕНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ. МД-ЭКСПЕРИМЕНТ</b> <i>В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова, А.Е. Галашев</i> .....	45

**РАСЧЁТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНОЙ  
КОНВЕКЦИИ НАНОЖИДКОСТИ**

*А.С. Лобасов, А.В. Минаков* ..... 48

**Раздел 2. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ  
(НАНО-) ПОРОШКОВ И СИСТЕМ**

**ДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛМАЗА И РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ В ТВЕРДОЙ СРЕДЕ**

*В.В. Соболев* ..... 53

**ДЕЗИНТЕГРАЦИЯ АГЛОМЕРАТОВ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ  
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

*А.И. Лямкин, В.П. Исаков, З.Д. Гасанов* ..... 58

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ МЕТАЛЛОВ: КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ  
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАЗИНА**

*Н.К. Еременко, Г.Ю. Сименюк* ..... 61

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НАНОКОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ C- Co-Gd**

*И.И. Ларионова, Э.Л. Дзидзигури, К.А. Багдасарова., Г.П. Карпачева* ..... 66

**ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ  
ПОРОШКОВ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ**

*А.В. Дунаев, М.А. Шехурдина, М.Н. Фильков, Г.Г. Крущенко, С.Н. Решетникова* ..... 68

**НАНОПОРОШКИ АЛЮМИНИЯ. ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

*А.И. Низовский, А.А. Новиков, М.В. Тренихин, В.И. Бухтияров* ..... 72

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ  
УЛЬТРАЗВУКОМ И ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ В СРЕДАХ  
С РАЗЛИЧНЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ**

*В.В. Смирнова, О.Б. Назаренко, А.П. Ильин, А.И. Черепанова* ..... 74

**СИНТЕЗ, МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
НАНОЧАСТИЦ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Co-Rh**

*Е.М. Артемьев, Ю.В. Шубин, Н.В. Артемьева, Л.Е. Якимов* ..... 76

**ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА**

*Е.В. Линок, Г.Л. Пашков, С.В. Сайкова, М.В. Пантелеева, Г.Н. Бондаренко, Н.П. Евсевская* ..... 78

**ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ  $Al_{2-x}Cr_xO_3$  ИЗ ГИДРОКСИДОВ**

*Н.Э. Лямкина, А.В. Высотин, А.В. Рубе* ..... 80

**КОНТРОЛИРУЕМОЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ФОРМИРОВАНИЕ  
НАНОСТРУКТУР С ЗАДАННОЙ ТОПОЛОГИЕЙ**

*А.С. Ципотан, Н.Э. Лямкина, А.В. Шамигурин* ..... 81

**СВОЙСТВА НАНОПОРОШКА КОБАЛЬТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО  
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

*Э.Л. Дзидзигури, А.В. Самохин, Е.Н. Сидорова, А.В. Артёмов* ..... 84

**СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ХРОМА**

*Д.И. Архипов, М.Г. Осмоловский, Э.Л. Дзидзигури, О.М. Осмоловская* ..... 88

**КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА  
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

*Ф.З. Бадаев* ..... 91

<b>ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ПАРАМЕТРЫ МИКРОСТРУКТУРЫ И УРОВЕНЬ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОРОШКА ТАНТАЛА</b> <i>Ю.П. Пинжсин, И.А. Дитенберг, К.И. Денисов, А.Н. Тюменцев, М.А. Корчагин, И.А. Швец, Е.В. Чулков</i> .....	93
<b>ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СОЛИ</b> <i>П.В. Лапсина, Е.И. Кагакин</i> .....	95
<b>НАНОМОДИФИКАЦИЯ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ</b> <i>С.М. Ушеренко, Ю.С. Ушеренко</i> .....	98
<b>ТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ ДНА, С<sub>60</sub>, ПЛАТИНОИД</b> <i>В.П. Исаков, В.Г. Исакова, А.И. Лямкин, А.А. Драница</i> .....	103
<b>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УДАРНО-ВОЛНОВОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ</b> <i>С.А. Ворожцов, С.Н. Кульков, В.Ф. Комаров</i> .....	108
<b>ПРОДУКТЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПРИ НАГРЕВАНИИ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА И АРГОНА</b> <i>Д.А. Пивоваров</i> .....	112
<b>ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ</b> <i>В.В. Рыбальченко, Ю.Г. Трифионов, А.Ю. Омаров</i> .....	114
<b>ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> <i>П.С. Оленев, Н.В. Ткачев</i> .....	116
<b>ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ОЛОВА И СЕРЕБРА</b> <i>В.И. Кирко, С.С. Добросмыслов, Г.Е. Нагибин</i> .....	118
<b>ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ZrO<sub>2</sub>-MgO</b> <i>А.В. Канаки, С.П. Бужкова, С.Н. Кульков</i> .....	120
<b>НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПЛАЗМЫ</b> <i>Л.Ю. Федоров, А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев</i> .....	122

### **Раздел 3. НАНОСТРУКТУРЫ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ В МАТЕРИАЛАХ И МИКРОТЕХНИКЕ**

<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ</b> <i>В.П. Исаков, В.Г. Исакова, А.И. Лямкин</i> .....	125
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ</b> <i>В.Н. Беляев, А.С. Жарков, А.В. Лобунец, А.В. Фролов</i> .....	130
<b>ВЛИЯНИЕ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ СТРУКТУРИРУЮЩИХ ДОБАВОК НАНОАЛМАЗОВ</b> <i>Л.Е. Мордвинова, Г.А. Чиганова, И.А. Ани</i> .....	132

<b>АДСОРБЦИЯ КАТИОНОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ НАНОАЛМАЗАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА</b> <i>Г.А. Чиганова, Т.И. Петрова</i> .....	133
<b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ НАНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ</b> <i>О.В. Белоусов, А.В. Сиротина, Р.В. Борисов, Н.В. Гризан, Е.В. Фесик, Г.Д. Мальчиков</i> .....	134
<b>POSSIBILITY OF DETERMINING OF SIZES OF NANOOBJECTS IN POROUS CATALYSTS AND ADSORBENTS ON A METHOD OF PAS</b> <i>V.I. Grafutin, O.V. Ilyukhina, E.P. Prokopen, S.P. Timoshenkov</i> .....	136
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СКВОЗНОЙ ТРЕХСЛОЙНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ НА КРЕМНИИ</b> <i>В.А. Юзова, М.А. Герасимова, Ф.Ф. Меркушев, А.Е. Крум</i> .....	137
<b>НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ОКСИДНЫЕ МАТРИЦЫ</b> <i>Н.К. Еременко, И.И. Образцова, Г.Ю. Сименюк</i> .....	141
<b>НАНОРАЗМЕРНЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ</b> <i>Н.К. Еременко, И.И. Образцова, Г.Ю. Сименюк, А.Н. Еременко</i> .....	144
<b>ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ</b> <i>В.Б. Гончаров</i> .....	149
<b>СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОВАКУУМНЫМ ИСПАРЕНИЕМ ФУЛЛЕРЕНОВ, БОРА И ТАНТАЛА</b> <i>Т.А. Леонова, А.И. Дудник, И.В. Осипова, Г.А. Глуценко, А.С. Александровский, Г.Н. Чурилов</i> .....	153
<b>ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Pd НАИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Pd/C НАНОСИСТЕМ В РЕАКЦИИ ГИДРОДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ГЕКСАБЕНЗИЛГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАНА</b> <i>И.Л. Симакова, И.П. Просвирина, В.В. Кривенцов, В.Н. Пармон</i> .....	155
<b>ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Pd/C НАНОСИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРОДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЕМ ТЕКСТУРНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ</b> <i>И.Л. Симакова, В.Н. Пармон</i> .....	160
<b>РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК НА СТЕКЛЯННЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ ОСНОВАНИЯХ</b> <i>И.И. Бобринецкий, А.И. Комаров, А.С. Селезнёв, А.М. Маловичко, К.Ф. Ахмадишина, Д.М. Киреев</i> .....	162
<b>ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ ЭКСТРАКТОВ</b> <i>Т.Н. Патрушева, Н.Ю. Снежко, А.В. Рыженков, В.А. Шаран</i> .....	165
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОДНОРОДНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ В ПЛЕНКАХ Ni-NiO</b> <i>О.С. Букина, М.С. Рахимова, Г.С. Бектасова</i> .....	167
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS – PbS</b> <i>Н.А. Форостяная, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, А.Н. Ермаков, А.Ю. Чуфаров</i> .....	170

## Раздел 4. ИССЛЕДОВАНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) ПОРОШКОВ, НАНОСТРУКТУР И МАТЕРИАЛОВ

<b>К ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ</b> <i>Г.М. Анিকেева, А.Ю. Смолин, С.Г. Псахье</i> .....	173
<b>СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ НАНОКАРБИДА ХРОМА</b> <i>И.В. Ноздрин, Л.С. Ширяева, Г.В. Галевский</i> .....	175
<b>СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СПЛАВА Ni<sub>3</sub>Al, СОДЕРЖАЩЕГО СИММЕТРИЧНУЮ ГРАНИЦУ ЗЕРЕН &lt;100&gt;, ПРИ ТЕРМОАКТИВАЦИИ</b> <i>Е.Г. Годенова</i> .....	177
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ</b> <i>Б.А. Беляев, Н.А. Дрокин, А.Н. Масленников, Г.С. Селютин, Н.В. Семиколенова, В.Л. Кузнецов</i> .....	180
<b>СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ АТТЕСТАЦИЯ НАНОБОРИДА ХРОМА</b> <i>И.В. Ноздрин, М.А. Терентьева, В.В. Руднева</i> .....	183
<b>МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННО-ГАЗОВОГО НАПЫЛЕНИЯ НА ТИТАНОВУЮ ОСНОВУ</b> <i>А.А. Попова, В.И. Яковлев, А.А. Ситников</i> .....	185
<b>СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ЗОЛЫ КАНСКО-АЧИНСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ</b> <i>О.П. Стебелева, Л.В. Кашкина, О.А. Баюков, Э.А. Петраковская</i> .....	188
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАФИТИЗИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ</b> <i>И.А. Дубинина, В.А. Лопатин, И.В. Осипова, Г.А. Глуценко, А.М. Жижжаев, А.С. Крылов, Е.В. Томашевич, Г.Н. Чурилов</i> .....	191

## Раздел 5. УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ (НАНО-) ПОРОШКИ В МАТЕРИАЛАХ И ТЕХНОЛОГИЯХ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

<b>УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ АЛМАЗОГРАФИТОВЫЕ И АЛМАЗНЫЕ ПОРОШКИ В МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ТЕХНОЛОГИЯХ МАССОВЫХ ПРОИЗВОДСТВ</b> <i>А.И. Лямкин, В.Е.Редькин</i> .....	194
<b>ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛМАЗОГРАФИТА В ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ В КАЧЕСТВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ</b> <i>С.Г. Докшанин</i> .....	199
<b>НАНОПОРОШКИ В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ</b> <i>П.О. Суходаев</i> .....	201
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВОГО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО Fe-Cu ПСЕВДОСПЛАВА</b> <i>А.Г. Мейлах</i> .....	203

<b>ТЕХНОЛОГИЯ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕПЛАСТИКОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА</b> <i>Е.С. Ананьева, Е.А. Новиковский, В.Б. Маркин</i> .....	206
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛИТЬЕВЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОПОРШКОВ</b> <i>Ф.К. Горбунов, В.А. Полубояров</i> .....	212
<b>ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ Ag, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub></b> <i>Е.В. Фесик, А.М. Нестеров, И.С. Персиц, В.С. Павельев, Г.Д. Мальчиков</i> .....	216
<b>ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТЫХ ИЗДЕЛИЙ С ПОМОЩЬЮ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ НАНОПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ «ПОВЕРХНОСТЬ ФОРМЫ-ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ»</b> <i>Г.Г. Крушенко</i> .....	221
<b>ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОГРАДИЕНТНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ</b> <i>И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, К.И. Денисов, М.А. Корчагин, Е.В. Чулков</i> .....	226
<b>ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Nb-Al И Cu-Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ И КРУЧЕНИЕМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ</b> <i>К.И. Денисов, И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, А.В. Корзников, М.А. Корчагин, Е.В. Чулков</i> .....	228
<b>ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ni</b> <i>Г.Ф. Корзникова</i> .....	230
<b>ПОВЫШЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ МАГНИТОТВЕРДОМ СПЛАВЕ 25X15K ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИИ НА НАКОВАЛЬНЯХ БРИДЖМЕНА</b> <i>А. В. Корзников, С.Ю. Миронов, Г.Ф. Корзникова</i> .....	234
<b>ЗНАКОПЕРЕМЕННЫЙ ЭФФЕКТ ХОЛЛА В ОБРАЗЦАХ СТАЛИ 110Г13Л</b> <i>Ю.В. Паничкин, П.С. Колесников</i> .....	239
<b>КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ МАРТЕНСИТНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВЕ Fe<sub>86</sub>Mn<sub>13</sub>C</b> <i>Л.И. Квеглис, М.Н. Волочаев, М.С. Рахимова, А.В. Джес, О.С. Букина, Ф.М. Носков</i> .....	241
<b>ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ В СТАЛИ 110Г13Л</b> <i>В.Е. Соколовский, Л.И. Квеглис, А.К. Томилин</i> .....	245
<b>О ПРИРОДЕ ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В СТАЛИ 110Г13Л</b> <i>В.А. Бондарцев, Л.И. Квеглис, В.Ю. Паничкин</i> .....	249
<b>ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ СТАЛИ 110Г13Л ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ</b> <i>А.С. Батырханов, Р.Б. Абылкалыкова, Л.И. Квеглис</i> .....	252
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ ОТ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК</b> <i>М.И. Лебедева, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова</i> .....	254
<b>ПРИМЕНЕНИЕ НАНОУГЛЕРОДОВ ПРИ ОБКАТЫВАНИИ С ГИДРОПРИВОДОМ</b> <i>В.Н. Беляев, А.С. Жарков</i> .....	257

<b>ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА <math>Al_2O_3</math> ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАННОЙ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ</b> <i>М.В. Григорьев, С.Н. Кульков</i> .....	259
<b>ТЕХНОЛОГИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ПРИРОДНОГО И ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ</b> <i>Д.Ю. Чирков, С.В. Хартов, С.Г. Баякин, М.М. Симунин, А.Н. Залого, В.А. Бабанов</i> .....	264
<b>РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ «НАНО» СТРУКТУР В ЭМУЛЬСИОННЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВАХ</b> <i>П.Г. Тамбиев, А.Э. Франк</i> .....	266
<b>РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИТНО-СОДОВЫХ ЩЕЛОКОВ – ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ТРОТИЛА</b> <i>Н.Ю. Сугак, П.С. Шишовников</i> .....	268
<b>ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВЫХ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРУЕМОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА</b> <i>А.В. Собачкин, В.И. Яковлев, А.А. Ситников</i> .....	273
<b>НАНОТЕХНОЛОГИИ В СВАРОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ</b> <i>П.С. Оленев, Е.А. Сушко</i> .....	276
<b>ВВЕДЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ЖИДКУЮ СВАРОЧНУЮ ВАННУ</b> <i>Е.Ф. Пиминов., О.В. Потапова</i> .....	279
<b>ВЛИЯНИЕ НАНОПОРОШКОВ НА СТРУКТУРУ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА ПРИ ДУГОВОЙ СВАРКЕ ПЛАВЯЩИМСЯ ЭЛЕКТРОДОМ В СРЕДЕ ЗАЩИТНЫХ ГАЗОВ</b> <i>А.С. Лукашов, Ю.В. Поздняк</i> .....	281

## **Раздел 6. УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ (НАНО-) ПОРОШКИ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ**

<b>ДЕТОНАЦИОННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НАНО- И ФЕМТОКОНЦЕНТРАЦИЯХ ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА</b> <i>А.Л. Верещагин, В.В. Еремينا, А.Н. Паседкина, Ю.И. Захарьева, Л.Л. Кунец, Т.Л. Цой</i> .....	284
<b>НАНОАЛМАЗЫ ВЗРЫВНОГО СИНТЕЗА КАК МАТЕРИАЛ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b> <i>В.С. Бондарь, К.В. Пуртов, Н.О. Ронжин, А.В. Барон, А.Е. Буров, А.И. Петунин, О.А. Могильная, И.И. Гиттельзон, Н.Н. Дегерменджи, А.Г. Дегерменджи</i> .....	288
<b>РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕРВНЫХ КЛЕТОК С НАНОЭЛЕКТРОДАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК</b> <i>И.И. Бобринецкий, А.С. Селезнёв, В.А. Петухов, С.В. Кораблин, В.К. Неволин, Г.Е. Федоров, Р.Я. Подчерняева, И.А. Суетина</i> .....	293
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И НАНОДИСПЕРСНОГО КОРУНДА</b> <i>В.А. Полубояров, Е.В. Волоскова, Л.К. Байкина</i> .....	295

## **Раздел 7. ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ**

<b>ОСОБЕННОСТИ ФГОС ВПО-3 И ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ НАНОМАТЕРИАЛОВ</b> <i>М. С. Лобасова, А. И. Лямкин</i> .....	300
---	-----

<b>РАЗРАБОТКА МОДЕЛЬНОГО РЯДА УЛЬТРАЗВУКОВЫХ АППАРАТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ</b> <i>В.Н. Хмелев, А.В. Шалунов, М.В. Хмелев</i> .....	302
<b>СОВРЕМЕННЫЕ СИСТЕМЫ BRUKER AXS ДЛЯ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НАНО-ИНДУСТРИИ</b> <i>С.Г. Захвеев</i> .....	304
<b>СОДЕРЖАНИЕ</b> .....	305
<b>ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ</b> .....	313



## Именной указатель авторов статей

### А

Абылкалыкова Р.Б. 252  
Александровский А.С. 153  
Ананьева Е.С. 206  
Ани И.А. 132  
Аникеева Г.М. 173  
Артемьев Е.М. 76  
Артемьева Н.В. 76  
Артёменко А.В. 84  
Архипов Д.И. 88  
Ахмадишина К.Ф. 162

### Б

Бабанов В.А. 264  
Бабушкин А.Ю. 27  
Багдасарова К.А. 66  
Бадаев Ф.З. 91  
Байкина Л.К. 295  
Байрамян И.В. 14  
Барабощкин К.С. 14, 20  
Барон А.В. 288  
Батырханов А.С. 252  
Баюков О.А. 188  
Баякин С.Г. 264  
Бектасова Г.С. 167  
Белоусов О.В. 134  
Беляев Б.А. 42, 180  
Беляев В.Н. 130, 257  
Бобринецкий И.И. 162, 293  
Бондаренко Г.Н. 78  
Бондарцев В.А. 249  
Бондарь В.С. 288  
Борисов Р.В. 134  
Бритков И.М. 23  
Бритков О.М. 23  
Букина О.С. 167, 241  
Буров А.Е. 288  
Бухтияров В.И. 72  
Буюкова С.П. 120  
Бычин Н.В. 14

### В

Вдовина Н.П. 16  
Верещагин А.Л. 284  
Возняковский А.П. 25  
Волоскова Е.В. 295  
Волочаев М.Н. 241  
Ворожцов С.А. 108  
Высотин А.В. 80

### Г

Галашев А.Е. 45  
Галевский Г.В. 175  
Галицын Ю.Г. 31  
Гасанов З.Д. 58

Герасимова М.А. 137  
Гительзон И.И. 288  
Глущенко Г.А. 40, 153, 191  
Годенова Е.Г. 177  
Гончаров В.Б. 149  
Горбунов Ф.К. 212  
Григорьев М.В. 259  
Гризан Н.В. 134

### Д

Дегерменджи А.Г. 288  
Дегерменджи Н.Н. 288  
Денисов К.И. 93, 226, 228  
Джес А.В. 241  
Дзидзигури Э.Л. 66, 84, 88, 254  
Дитенберг И.А. 93, 226, 228  
Добросмыслов С.С. 118  
Докшанин С.Г. 199  
Драница А.А. 103  
Дрокин Н.А. 180  
Дубинина И.А. 40, 191  
Дудник А.И. 153  
Дунаев А.В. 68

### Е

Евсевская Н.П. 78  
Еременко А.Н. 144  
Еременко Н.К. 61, 141, 144  
Еремина В.В. 284  
Ермаков А.Н. 170

### Ж

Жарков А.С. 130, 257  
Жижаев А.М. 191

### З

Залого А.Н. 264  
Захарьева Ю.И. 284  
Захваев С.Г. 304

### И

Изотов А.В. 42  
Ильин А.П. 34, 74  
Исаков В.П. 58, 103, 125  
Исакова В.Г. 103, 125

### К

Кагакин Е.И. 95  
Канаки А.В. 120  
Карпачева Г.П. 66  
Карпов И.В. 122  
Кашкина Л.В. 188  
Квеглис Л.И. 241, 245, 249, 252  
Киреев Д.М. 162  
Кирко В.И. 118

Козырев Н.В. 20  
Колесников П.С. 239  
Колоненко А.Л. 40  
Комаров А.И. 162  
Комаров В.Ф. 20, 108  
Кораблин С.В. 293  
Корец А.Я. 29  
Корзников А.В. 228, 234  
Корзникова Г.Ф. 230, 234  
Королькова И.В. 29  
Корчагин М.А. 93, 226, 228  
Кривенцов В.В. 155  
Крум А.Е. 137  
Крушенко Г.Г. 68, 221  
Крылов А.С. 29, 191  
Кузнецов В.Л. 180  
Кульков С.Н. 108, 120, 259  
Кунец Л.Л. 284  
Курбанова Э.Д. 45

## Л

Лапсина П.В. 95  
Ларионов Б.В. 14  
Ларионова И.И. 66  
Лебедева М.И. 254  
Леонова Т.А. 40, 153  
Лепешев А.А. 122  
Линок Е.В. 78  
Лобасов А.С. 48  
Лобасова М.С. 300  
Лобунец А.В. 130  
Лопатин В.А. 40, 191  
Лукашов А.С. 281  
Лямкин А.И. 27, 31, 58, 103, 125, 194, 300  
Лямкина А.А. 31  
Лямкина Н.Э. 80, 81

## М

Маловичко А.М. 162  
Мальчиков Г.Д. 134, 216  
Маркин В.Б. 206  
Марков В.Ф. 170  
Маскаева Л.Н. 170  
Масленников А.Н. 180  
Мейлах А.Г. 203  
Меркушев Ф.Ф. 137  
Минаков А.В. 48  
Миронов Е.В. 29  
Миронов С.Ю. 234  
Могильная О.А. 288  
Мордвинова Л.Е. 132  
Мостовщиков А.В. 38  
Мощенко С.П. 31

## Н

Нагибин Г.Е. 118  
Назаренко О.Б. 74

Неволин В.К. 293  
Нестеров А.М. 216  
Низовский А.И. 72  
Новиков А.А. 72  
Новикова К.О. 40  
Новиковский Е.А. 206  
Ноздрин И.В. 175, 183  
Носков Ф.М. 241

## О

Образцова И.И. 141, 144  
Оленев П.С. 116, 276  
Омаров А.Ю. 114  
Осипова И.В. 40, 153, 191  
Осмоловская О.М. 88  
Осмоловский М.Г. 88

## П

Павельев В.С. 216  
Паничкин В.Ю. 249  
Паничкин Ю.В. 239  
Пантелеева М.В. 78  
Пармон В.Н. 155, 160  
Паседкина А.Н. 284  
Патрушева Т.Н. 165  
Пашков Г.Л. 78  
Персиц И.С. 216  
Петраковская Э.А. 188  
Петров Е.А. 14  
Петрова Т.И. 133  
Петунин А.И. 288  
Петухов В.А. 293  
Пивоваров Д.А. 112  
Пинжин Ю.П. 93  
Пиминов Е.Ф. 279  
Подчерняева Р.Я. 293  
Поздняк Ю.В. 281  
Полубояров В.А. 212, 295  
Полухин В.А. 45  
Попова А.А. 185  
Попок В.Н. 16  
Потапова О.В. 279  
Прокопьев Е.П. 23  
Просвирин И.П.  
Псахье С.Г. 173  
Пуртов К.В. 288

## Р

Рабчевский Е.В. 29  
Рахимова М.С. 167, 241  
Редькин В.Е. 194  
Решетникова С.Н. 68  
Ронжин Н.О. 288  
Роот Л.О. 34  
Рубе А.В. 80  
Руднева В.В. 183  
Рыбальченко В.В. 114

Рыженков А.В. 165

## **С**

Сайкова С.В. 78  
Самохин А.В. 84  
Селезнёв А.С. 162, 293  
Селютин Г.Е. 180  
Семиколенова Н.В. 180  
Сидорова Е.Н. 84, 254  
Симакова И.Л. 155, 160  
Сименюк Г.Ю. 61, 141, 144  
Симунин М.М. 264  
Сиротина А.В. 134  
Ситников А.А. 185, 273  
Смирнова В.В. 74  
Смолин А.Ю. 173  
Снежко Н.Ю. 165  
Собачкин А.В. 273  
Соболев В.В. 53  
Соколовский В.Е. 245  
Соловьев П.Н. 42  
Стебелева О.П. 188  
Сугак Н.Ю. 268  
Суетина И.А. 293  
Суходаев П.О. 201  
Сушко Е.А. 276

## **Т**

Тамбиев П.Г. 266  
Терентьева М.А. 183  
Тимошенков А.С. 23  
Тимошенков С.П. 23  
Ткачев Н.В. 116  
Томашевич Е.В. 191  
Томилин А.К. 245  
Тренихин М.В. 72  
Трифонов Ю.Г. 114  
Тюменцев А.Н. 93, 226, 228

## **У**

Ушаков А.В. 122  
Ушеренко С.М. 98  
Ушеренко Ю.С. 98

## **Ф**

Федоров Г.Е. 293  
Федоров Л.Ю. 122  
Фесик Е.В. 134, 216  
Фильков М.Н. 68  
Форостяная Н.А. 170  
Франк А.Э. 266  
Фролов А.В. 130

## **Х**

Хартов С.В. 264  
Хмелев В.Н. 302  
Хмелев М.В. 302

## **Ц**

Ципотан А.С. 81  
Цой Т.Л. 284

## **Ч**

Черепанова А.И. 74  
Чиганова Г.А. 132, 133  
Чирков Д.Ю. 264  
Чулков Е.В. 93, 226, 228  
Чурилов Г.Н. 40, 153, 191  
Чуфаров А.Ю. 170

## **Ш**

Шалунов А.В. 302  
Шамшурин А.В. 81  
Шаран В.А. 165  
Швец И.А. 93  
Шехурдина М.А. 68  
Шиновников П.С. 268  
Ширяева Л.С. 175  
Шубин Ю.В. 76

## **Ю**

Юзова В.А. 137

## **Я**

Якимов Л.Е. 76  
Яковлев В.И. 185, 273

## **G**

Grafutin V.I. 136

## **I**

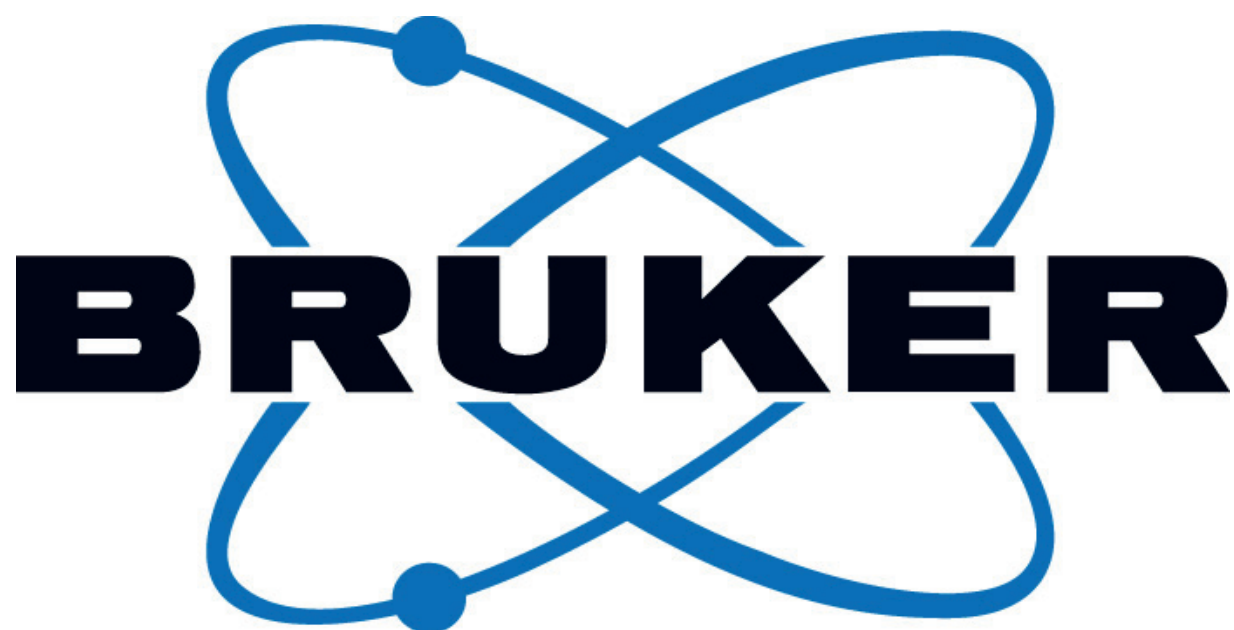
Iyukhina O.V. 136

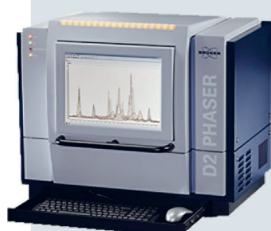
## **P**

Prokorev E.P. 136

## **T**

Timoshenkov S.P. 136





### Настольный рентгеновский дифрактометр D2 PHASER

- Качественный и количественный фазовый анализ
- Определение степени кристалличности
- Характеристики фазы (параметры ячейки, размер кристаллитов, микронапряжения)
- Определение кристаллических структур
- Широкий спектр прободержателей стандартного промышленного размера ( $\varnothing$  51.5 мм) для различных задач

### Рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE

- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Анализ фазовых переходов при изменении температуры, влажности и давления с использованием соответствующих камер
- Определение остаточных напряжений
- Быстрая съемка при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Автоматический режим сбора данных и дальнейшая обработка результатов программным пакетом **DIFFRAC<sup>plus</sup>**



### Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр S8 TIGER



- Определение химического состава сырьевых материалов, огнеупоров
- Простая и быстрая пробоподготовка твердых и порошкообразных материалов
- Анализ элементов от бериллия до урана
- Диапазон измеряемых концентраций от долей ppm до 100%
- Воспроизводимость 0,05 % отн.
- Быстрый обзорный анализ и получение полуколичественных результатов без использования стандартных образцов
- Современное программное обеспечение **SPECTRA<sup>plus</sup>**

xray@bruker.ru

www.bruker.ru

#### ООО «Брукер»

119334 Москва,  
Ленинский пр-т, 47  
Тел. (495) 935-8081, 502-9006  
Факс (495) 502-9007

#### Региональные представительства:

Санкт-Петербург: (812) 323-4609  
Екатеринбург: (343) 257-8592  
Казань: (987) 290-8189  
Нижний Новгород: (831) 416-0660  
Новосибирск: (383) 333 2241

## Research equipment from Bruker AXS.

Sergey G. Zakhvaev,

*Bruker AXS, Ak. Lavrentieva prospect, 6/1, 630090, Novosibirsk, Russia*

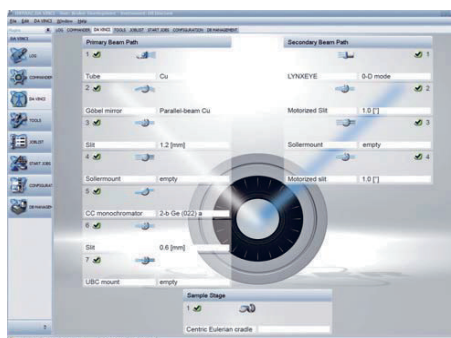
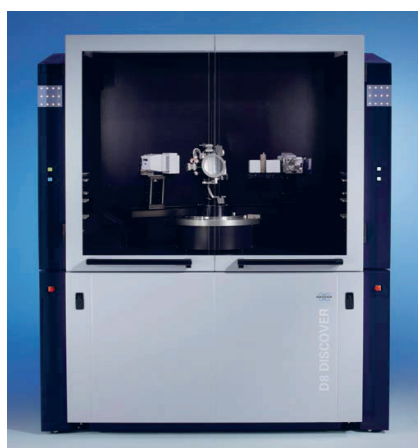
[zsg@bruker.ru](mailto:zsg@bruker.ru)

For the modern researcher of one of the most pressing problems is the ability to conduct a changing environment, the study site processing. Modern diffractometers from Bruker AXS D8 series can measure the phase composition (structure) in a wide range of temperatures and atmospheres.

The choice of optimal conditions for an experiment made possible by the wide range of detectors, X-ray optical elements and the use of a heat chamber Anton Paar.

The main problem of complex experiments can be called a reproduction of the conditions in which the study was carried out, Bruker AXS software solves this problem by means of a programmatic environment DAVINCI (virtual goniometer).

Ability to save and repeat the experiment up to 1000 configuration on a single device, simplicity and minimal labor input when you change configuration, all of this allows the researcher to save time and work with maximum efficiency. D8 – really is a versatile and advanced research tool.



# ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «СПЕЦАВТОМАТИКА»

Обеспечение безопасности различных объектов от пожаров, будь то офис, либо крупное многофункциональное здание со сложными строительными конструкциями, требует особых мер по предупреждению и устранению угрозы возгорания. Сегодня ЗАО «ПО «Спецавтоматика» это единственное предприятие в России по производству полного спектра противопожарного оборудования и оказывающее полный комплекс услуг по разработке, проектированию и монтажу систем автоматического пожаротушения.

## История основания

Опыт работы Производственного объединения начинается с 1972 года, когда на базе специализированного монтажно-наладочного участка противопожарной автоматики и охранной сигнализации приказом Министерства приборостроения СССР, был создан Бийский опытный завод противопожарной автоматики. В 1993 году завод был преобразован в Производственное объединение «Спецавтоматика».

## Направление деятельности, структура и производимая продукция.

На сегодняшний день структура предприятия включает в себя несколько производственных площадок, проектно-монтажный комплекс, объединяющий восемь филиалов, находящихся в разных регионах страны и специализирующихся на комплексной поставке оборудования, проектировании, монтаже, наладке и техническом обслуживании систем АСПТ и ОПС.

Учитывая стремительную динамику развития рынка и внедрение новых нормативных правил в области пожарной безопасности, на предприятии постоянно ведется работа по модернизации выпускаемой продукции и разработке нового современного оборудования, отвечающего мировым стандартам качества. Испытания всего спектра выпускаемых изделий, проводятся на собственной испытательной базе, и соответствует самым высоким эксплуатационным требованиям, о чем свидетельствует внедренная в производственный процесс система менеджмента качества ISO 9001:2008.

Специалисты предприятия делают особый акцент на освоение новых технологий, введены в эксплуатацию: автоматизированная линия гальванических покрытий, участки станков с числовым программным управлением и поверхностного монтажа печатных плат, совершенствуются системы автоматического проектирования и управления предприятием.

Многообразие производимых средств тушения и оповещения насчитывает более 300 изделий: оросители, узлы управления, генераторы пены, оповещатели, извещатели, автоматические модули насосных станций, взрывозащищенное оборудование и др.

География поставок оборудования ЗАО «ПО «Спецавтоматика» охватывает все регионы РФ, а также страны ближнего зарубежья: Украину, Белоруссию, Казахстан.

## Дипломы, награды:

40-лет работы в данной отрасли не прошли незамеченными, о чем говорят многочисленные дипломы, награды и медали за участие в выставках, семинарах, конференциях, научной и производственной деятельности. Только за период 2010-2012 гг. ЗАО «ПО «Спецавтоматика» была многократно отмечена высокой оценкой специалистов:

■ Дипломом и медалями на 9-ой международной выставке «Пожарная безопасность XXI века» в г. Москве (2010 г.) за разработку и внедрение: аспирационного извещателя ИПА, оросителей тонкораспыленной воды «Бриз», устройство сигнально-пускового автоматического УСПАА-1, контрольно-пускового узла установки пожаротушения КПУ УПТ, генератора пены высокой кратности стационарного «Атлант – 3», устройства приемно-контрольного охранно-пожарного взрывозащищенного УПКП 135-1-1;

■ Дипломом на 15-ой специализированной выставке «Безопасность» в г. Казани (2010 г) за предоставленный широкий спектр изделий для систем автоматического водяного и водопенного пожаротушения;

■ Дипломом на 11-ой межрегиональной выставке «Безопасность 2010», в г. Перми (2010 год) за производство и продвижение на отечественном рынке передовых систем охранно-пожарной сигнализации собственной разработки;

■ Дипломом на международной выставке «Безопасность. Сигнализация. Охрана» в Казахстане, г. Астана (2011 год) за продвижение продукции и услуг в области систем безопасности;

■ Дипломом и медалью на 10-ой международной специализированной выставке «Пожарная безопасность XXI века» в г. Москве (2011 год) за вклад в развитие индустрии пожарной безопасности;

■ Дипломами: международного салона «Комплексная безопасность - 2011» в г. Москве; специализированного форума безопасности в г. Казани (2012 год); 18-ой Международной выставки MIPS-2012 в г. Москве (2012 год); Международной выставки в Казахстане, в г. Алматы, 2012 год.



ЗАКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
**СПЕЦАВТОМАТИКА**  
ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ

РОССИЯ > АЛТАЙ > БИЙСК

Опыт работы ЗАО «ПО «Спецавтоматика» начинается с 1972 года.

## Адреса предприятия:

659316, Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Лесная, 10  
Тел.: (3854) 44-91-14, 44-90-47, 44-90-42  
Факс (3854) 44-90-70  
www.sauto.biysk.ru  
info@sauto.biysk.ru



**Александр Михайлович ЧУДАЕВ,**  
генеральный директор  
ЗАО «ПО «Спецавтоматика».





### **ЗАО «ПО «Спецавтоматика» - Символ безопасности.**

Производственное объединение «Спецавтоматика» г. Бийск, на рынке технических средств автоматических систем пожаротушения и охранно-пожарной сигнализации с 1972г. В настоящее время ЗАО «ПО «Спецавтоматика» — это практически единственное предприятие в РФ, выполняющее комплекс работ по разработке и производству наиболее полной гаммы оборудования для автоматических систем пожаротушения и охранно-пожарной сигнализации: оросители, узлы управления, генераторы пены, оповещатели, извещатели, взрывозащищенное оборудование, автоматические модули насосных станций, автоматические установки водяного пожаротушения, комплекс автоматического газового пожаротушения на основе модуля с экологически чистым огнетушащим веществом Novac 1230 и аспирационной системой раннего обнаружения очага пожара.

На рынке предлагается более 300 наименований изделий. Уникальность предприятия состоит в том, что кроме готовых изделий, оно предлагает комплексное решение по обеспечению объектов инженерными системами безопасности, начиная от выдачи коммерческого предложения на проектирование и заканчивая сдачей объекта под «ключ», включая гарантийное и постгарантийное обслуживание.



Сегодня ЗАО «ПО «Спецавтоматика» - это стабильно развивающееся предприятие, имеющее три производственные площадки, проектно-монтажный комплекс, три отдела разработки и методического сопровождения изделий, испытательную базу, позволяющую проводить все виды испытаний выпускаемой продукции, сеть филиалов по стране, специализирующихся на проектировании, монтаже, наладке и техническом обслуживании систем АСПТ и ОПС. ЗАО «ПО «Спецавтоматика» реализует продукцию во все регионы РФ, а также в страны ближнего зарубежья: Казахстан, Украину, Белоруссию.

Благодаря 40-летнему опыту, кадровой и производственной базе предприятие осваивает современные технологии, модернизирует производство, что позволяет ежегодно внедрять новые изделия мирового уровня. В настоящее время на предприятии внедрены в производство автоматическая линия гальванических покрытий, станки с числовым программным управлением, модернизировано оборудование поверхностного монтажа печатных плат. Конструкторская и технологическая подготовка производства осуществляется в среде программного комплекса T-FLEX CAD 3D, расширяются функциональные возможности комплекса за счет внедрения PLM системы информационной поддержки изделий на всех этапах жизненного T-FLEX DOCs/Технология/Управление проектами.

Объединение владеет более 50 охраняемыми документами на изобретения, промышленные образцы, товарные знаки и технологии. В компании внедрена система менеджмента качества, соответствующая требованиям стандарта ГОСТ Р ИСО 9001-2008.

В области нанотехнологий ведет исследования по созданию мультикритериальных сенсоров и интеллектуальных приборов обнаружения параметров очага пожара на основе многослойных полупроводниковых наноструктур.

659316, Алтайский край, г. Бийск, ул. Лесная, 10 Тел.: (385-4) 44-91-14, 44-90-47, 44-90-42  
E-mail: [info@sauto.biysk.ru](mailto:info@sauto.biysk.ru), [mail@sauto.biysk.ru](mailto:mail@sauto.biysk.ru), [sales@sauto.biysk.ru](mailto:sales@sauto.biysk.ru) [www.sauto.biysk.ru](http://www.sauto.biysk.ru)





Федеральное казенное предприятие «Бийский олеумный завод» - одно из стратегически важных предприятий РФ, входит в состав оборонно-промышленного комплекса с 1965 г. Сегодня олеумный завод - многопрофильное предприятие, стабильно и прибыльно работающее, динамично развивающееся, социально ориентированное. Занимает 830 га, имеет 1000 производственных зданий, более 3,5 тысяч работающих.

Основная продукция:

- индивидуальные взрывчатые вещества: тротил; гранулол; ТЭН; пентолит, стифниновая кислота.
- смесевые взрывчатые вещества: грамманиты марок 79/21; Т-5; П; М; ТК; ТКЗ и др.
- литые шашки детонаторы в полимерном корпусе: ПТ-П 750, 500, 300; ТГФ-850 Э, 850 П
- эмульсионные патронированные взрывчатые вещества марки эмигран.
- серную кислоту различных марок: техническая; олеум; аккумуляторная; контактная; электролит сернокислотный.
- сварочные электроды: с рутиловым и основным покрытием; наплавочные; специального назначения.
- товары народного потребления: растворители Р-4; № 646, 647, 650; эмаль ПФ-115; бисульфат натрия; краска дорожная разметочная; сульфат натрия технический; цетано-повышающие присадки для дизельных топлив «Экоцетол»; добавки для бетонов и растворов полифункционального действия «Суперпластификатор СП-3М»



Предприятием запатентовано более 60 % выпускаемой номенклатуры товаров, действует система менеджмента качества, отвечающая требованиям стандартов ГОСТ Р ИСО 9001-2008 (ИСО 9001:2008). Высокое качество продукции подтверждено сертификатами, свидетельствами наградами в конкурсах.

Политика ФКП «БОЗ» направлена на развитие промышленного производства, сохранение стратегически значимых оборонных мощностей, поиска наукоемких, инвестиционно привлекательных технологий, в том числе и на основе нанотехнологий. В этом направлении совместно с предприятиями Ассоциации «АЛТАЙНАНО» ведутся исследования по разработке технологий получения нанодисперсных компонентов для спецхимии и эмульсионных матриц для промышленных взрывчатых веществ, товаров народного потребления.

**Адрес:** 659315, Алтайский край, г. Бийск, Промзона, Факсы: (3854) 447566, 397024,  
**E-mail:** [root@boz.biysk.ru](mailto:root@boz.biysk.ru), <http://www.fkpboz.ru>



ООО «Бийский завод стеклопластиков» основан 14 февраля 1991г. и специализируется в области исследования и производства полимерных композиционных материалов. За эти годы специалистам завода удалось создать продукцию на уровне лучших мировых аналогов, используя при этом разработанные коллективом инновационные технологии и оборудование. Области применения: строительство, электроэнергетика, нефтедобыча, жилищно-коммунальное хозяйство, транспорт, добыча полезных ископаемых, товары для спорта и отдыха и многое другое.

Предприятие разработало и выпускает бронежилеты оригинальной конструкции серии «Биком». В **1993 году** отработана технология бронестекла применяемого в банковских структурах и обменных пунктах, открыта линия по массовому производству телескопических стеклопластиковых удилиц. В **1996 году** совместно с предприятием «Бомонд», было налажено производство профиля для торгового оборудования из полистирола и ПВХ. В **1997 году** была разработана и осуществлена технология изготовления лыжных прогулочных палок. За короткое время БЗС вышел на ведущие позиции среди производителей товаров спортивного и туристического назначения. Впервые в России сконструировал и запустил собственную линию по непрерывному изготовлению стеклопластиковой строительной арматуры и строительного дюбеля. В **1999 году** завод получает техническое свидетельство Госстроя Российской Федерации. Следуя новейшим тенденциям, **к середине 1999 года** завод начинает производство центрального силового элемента для волоконно-оптического кабеля. На тот момент БЗС являлся единственным производителем подобной продукции в России. В **2000 году** организовано специализированное научно-конструкторское подразделение «Композит» для дальнейшего изучения свойств стеклопластиков и отработки технологий перспективных изделий. **2001 год** ознаменовался получением сертификата на центральный силовой элемент. Также была начата отработка производства толстых стеклопластиковых стержней для высоковольтных полимерных электроизоляторов. В этом же году **завод вошёл в состав 1000 лучших предприятий России**. С **2002 года** освоено производство электротехнических стеклопластиковых стержней, применяемых в составе полимерных изоляторов. В **2005 году** на заводе вводится производство шахтного анкера из стеклопластика, широко используемого в горных выработках Кузбасса, внедряются современные компьютерные технологии изготовления прессформ и деталей сложной формы. Используется современный обрабатывающий центр и модуль графической имитации фрезерования. С **середины 2008 года** было запущено производство стеклопластиковых труб сложной геометрии. А в декабре этого же года продукция предприятия (Дюбель тарельчатый ДС-2 «Бийск») была удостоена диплома победителя конкурса «100 лучших товаров России». В **2011 год** - успешно закончены опытно-промышленные испытания стеклопластиковой насосной штанги. На сегодняшний день за счет высокого качества и уникальных свойств продукция предприятия востребована не только на территории России, но и в странах СНГ, ближнего зарубежья, а также в Германии, Франции, Австрии.

В области nanoиндустрии БЗС ведет исследования по **созданию промышленной технологии получения наномодифицированных стекло-базальтопластиков различного назначения**.

659316 Россия, Алтайский край, г. Бийск, ул. Ленинградская, 60/1 тел./факс: +7 (3854) 448-000, 450-283 E-mail: [bzs@bzs.ru](mailto:bzs@bzs.ru) [www.bzs.ru](http://www.bzs.ru)